

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/10257 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 77/46,  
A61K 7/48, D06M 15/647, C08G 77/54

Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE). **SOCKEL, Karl-Heinz** [DE/DE]; Elisenstrasse 13, 51373 Leverkusen (DE). **MÖLLER, Annette** [DE/DE]; Am Weidenbusch 63, 51381 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08699

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:  
100 36 541.8 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE  
100 36 530.2 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE  
100 36 543.4 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE  
100 36 542.6 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Falkenberg 1, 40699 Erkrath (DE).

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 02/10257 A1**

(54) **Title:** POLYAMMONIUM-POLYSILOXANE COMPOUNDS, METHODS FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** POLYAMMONIUM-POLYSILOXAN-VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to polyammonium-polysiloxane compounds, a method for the production and use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Polyammonium-Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

**Polyammonium-Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung****BESCHREIBUNG:**

Die Erfindung betrifft Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

5

Tertiäre Aminogruppen enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher in der EP-A-0 441 530 offenbart. Die zusätzliche Einführung von Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten als hydrophilisierender Komponente führt zu einer Verbesserung des Effekts, wie in der US 5 591 880 und der US 5 650 529 beschrieben. Dort wurde 10 vorgeschlagen worden, in Seitenketten Alkylenoxideinheiten und tertiäre Aminogruppen zu positionieren, die über Esterstrukturen mit der Siloxanhauptkette verbunden sind. Nachteilig an diesem Konzept ist die komplizierte Veresterung in Gegenwart tertiärer Aminogruppen. Alternativ hierzu ist aus der US 5 981 681 bekannt,  $\alpha,\omega$ -epoxyxmodifizierte Siloxane mit sekundäre Aminofunktionen 15 aufweisenden Polyalkylenoxiden zur Reaktion zu bringen (s.a. US 5807956).

Es ist ebenfalls die Reaktion von  $\alpha,\omega$ -epoxymodifizierten Siloxanen mit Piperazin beschrieben worden, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Piperazinmenge zu oligomeren bis polymeren Strukturen mit tertiären Aminofunktionen in der Hauptkette 20 führt wie in der US 4 847 154 beschrieben.

$\alpha,\omega$ -Diquartäre Polysiloxane sind aus der US 4 891 166 bekannt. Die Synthese erfolgt durch Reaktion von  $\alpha,\omega$ -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren.

Die US 4 833 225 offenbart lineare polyquartäre Polysiloxane, die durch die Reaktion 25 von  $\alpha,\omega$ -Diepoxiden mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren synthetisiert werden. Alternativ können  $\alpha,\omega$ -halogenalkylmodifizierte Siloxane mit ditertiären Aminen in polymere Polyquats überführt werden gemäß der US 4 587 321.

Die Substanzen gemäß US 4 891 166, US 4 833 225 und US 4587321 besitzen eine

30 ausgeprägte Tendenz, auf Festkörperoberflächen aufzuziehen.

Die US 5 196 499 beschreibt Polysiloxanverbindungen mit terminalen quartären Ammoniumgruppen. Polysiloxanverbindungen mit innenständigen, zwei- oder

dreiwertigen, verbrückenden quartären Ammoniumgruppen werden dort jedoch nicht erwähnt.

Alkylenoxidmodifizierte quartäre Polysiloxane sind aus  $\alpha,\omega$ -OH terminierten 5 Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert worden ist, wie bereits in der US 5 625 024 beschrieben.

10 Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte quartäre Polysiloxane sind aus der US 5 098 979 bereits bekannt. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Hieran schließt sich die Quartärnierung mit tertiären Aminen an. Nachteilig an dieser Synthese ist der notwendige Umgang mit 15 Epichlorhydrin und die relativ geringe Reaktivität der Chlorhydrin-Gruppierung während der Quartärnierung.

Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die 20 Carbonylaktivierung kann die abschließende Quartärnierung erleichtert vollzogen werden, wie in der US 5 153 294 und der US 5 166 297 offenbart.

Lineare Polyammonium-Strukturen, die Siloxan-, Alkylenoxid- und verbrückende Ammoniumeinheiten enthalten, sind über die beschriebenen Prozesse nicht zugänglich.

25 In der DE-OS 3236466 liefert die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quartären Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxyilanen reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten Vernetzungsagentien, wie Trialkoxysilanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Ein wesentlicher 30 Nachteil dieses Ansatzes ist, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

Auch ist eine weitere Verbesserung der Eigenschaften der Polysiloxanverbindungen wünschenswert.

Es ist somit eine Aufgabe der Erfindung, spezielle Polyammonium-  
5 Polysiloxanverbindungen, deren Herstellung und Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher zu beschreiben, wobei die Polyammonium-Polysiloxanverbindungen den Textilien nach entsprechender Applikation einen silicontypischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen und dieses Eigenschaftsbild auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen während 10 wiederholter Waschprozesse bei ggf. erhöhter Temperatur nicht verloren geht. Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Verwendung dieser Polyammonium-Polysiloxanverbindungen als separate Weichmacher nach bzw. als Weichmacher in auf nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Wäsche von Fasern und Textilien, sowie als Mittel zur 15 Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen zu beschreiben.

Es ist weiterhin eine Aufgabe der Erfindung Polyammonium-Polysiloxanverbindungen zur Verwendung als waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien bereitzustellen, die dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und 20 Schmutzlösevermögen widerstehen können. Ferner sollten die Polyammonium-Polysiloxanverbindungen den in modernen Waschmitteln enthaltenen stark alkalischen Komplexbildnern, oxidativ wirkenden Bleichmitteln und komplexen Enzymsystemen widerstehen, auch wenn die Fasern der Einwirkung durch solche Waschmittel oftmals über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

25 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Behandlungsmittel für Haare bereitzustellen, die in Gegenwart von Tensiden einer geringen Auswaschbarkeit unterliegen. Dementsprechend sollen durch die vorliegende Erfindung auch kosmetische Formulierungen bereitgestellt werden, die die Polyammonium-Polysiloxanverbindungen enthalten.

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gewesen, Polyammonium-Strukturen, die Siloxan-, Alkylenoxid- und verbrückende Ammoniumeinheiten

enthalten, zur Verfügung zu stellen, die nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

5 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Polysiloxanverbindungen gelöst, in denen Siloxan- und Alkylenoxidsubstrukturen über Ammoniumstrukturen miteinander verbunden sind.

Die Erfindung betrifft Polysiloxan-Verbindung enthaltend:

10 a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- und/oder -A'-E-A-

worin

15

A = -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-,  
-OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder  
-OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

20

A' = -CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-,  
-C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder  
-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

25

-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>r</sub>- und/oder  
-[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>j</sub>-[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>q</sub>-

mit

q = 1 bis 200,

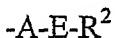
30

r = 0 bis 200,

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige -CH<sub>2</sub>-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-

Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der  
5 Formel



worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

10  $R^2 =$  H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

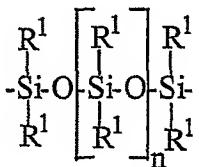
15 b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

20  $-K-S-K-$ ,

mit

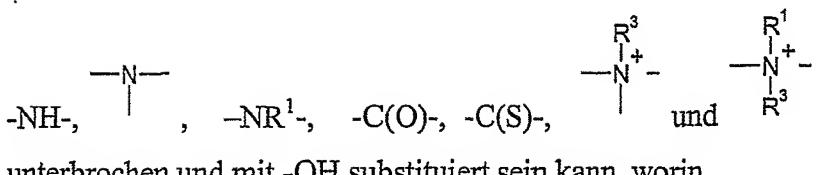
$S =$



worin  $R^1 = C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_1-C_{22}$ -Fluoralkyl oder Aryl,

n = 0 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der  
30 Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder  
verschieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_2-C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,



unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

$\text{R}^1$  wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine  
 Bindung zu einem zweiwertigen Rest  $\text{R}^3$  darstellt,  
 $\text{R}^3$  einen einwertigen oder zweiwertigen  
 geradkettigen, cyclischen oder verzweigten  $\text{C}_{1-20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,  
 $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  unterbrochen und mit -OH  
 substituiert sein kann, oder  $-\text{A}-\text{E}-\text{R}^2$  darstellt,  
 $\text{A}$ ,  $\text{E}$  und  $\text{R}^2$  wie oben definiert ist,  
 $\text{R}^2$

10

15

wobei die Reste  $\text{K}$  gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass  $\text{K}$  einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

20

d) einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die vorstehend definierten Komponenten a) bis d) aufweisen.

25

Die Polysiloxanverbindungen werden dabei durch Bindung der genannten

Struktureinheiten bzw. Reste a) bis c) aneinander gebildet. Die Komponente d) dient der Neutralisation der aus der Komponente b) resultierenden positiven Ladungen.

30

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können oligomere oder polymere Verbindungen sein. Oligomere Verbindungen schließen dabei auch den unten beschriebenen Fall ein, worin die Polysiloxanverbindung lediglich eine Wiederholungseinheit aufweist.

Polymere erfindungsgemäße Polysiloxanverbindungen entstehen dabei naturgemäß durch alternierende Verknüpfung von zweiwertigen Resten.

5 Im Falle der polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen resultieren die endständigen Atomgruppierungen aus den endständigen Atomgruppierungen der eingesetzten Ausgangsmaterialien. Dies ist dem Fachmann an sich bekannt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen lineare Polyammonium-Polysiloxanverbindungen, die sich aus den Struktur-Komponenten a) bis c) zusammensetzen. So können die linearen polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen, insbesondere deren aus den Wiederholungseinheiten gebildete lineare polymere Hauptkette, durch alternierende Aneinanderreihung von Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a), organischen Resten, die mindestens eine, vorzugsweise quartäre Ammoniumgruppe enthalten b) und 15 Polysiloxan-Struktureinheiten c) aufgebaut werden. D.h. die darüber hinaus gegebenenfalls in den Strukturkomponenten vorhandenen freien Valenzen (wie sie bei dreiwertigen Resten als Komponente b) oder bei dreiwertigen Resten K auftreten können) dienen bevorzugt nicht dem Aufbau polymerer Seitenketten bzw. polymerer Verzweigungen.

20 In einer weiteren Ausführungsform kann die Hauptkette der linearen polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen von den organischen Resten, die mindestens eine Ammoniumgruppe enthalten b) und den Polysiloxan-Struktureinheiten c) aufgebaut werden, und die Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a) binden als Seitenketten an den dreiwertigen organischen Ammoniumgruppenrest. 25

So können beispielsweise folgende Aufbauten resultieren:

—(Polyalkylenoxidstruktureinheit—Polysiloxanstruktureinheit—  
30 Polyalkylenoxidstruktureinheit — bevorzugt quartärer Ammoniumgruppenrest)<sub>x</sub>—  
—(Polysiloxanstruktureinheit — bevorzugt quartärer Ammoniumgruppenrest)<sub>x</sub>—  
Polyalkylenoxidstruktureinheit)<sub>x</sub>—

—(Polysiloxanstrukturteinheit—bevorzugt quartärer Ammoniumgruppenrest)<sub>x</sub>—

Polyalkylenoxidstrukturteinheit

5

Je nach molarem Verhältnis der monomeren Ausgangsverbindungen können erfindungsgemäße Polysiloxanverbindungen resultieren, die lediglich eine Wiederholungseinheit aufweisen. Dies ist dem Fachmann an sich bekannt. Dieser Fall führt beispielsweise zu erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen des Aufbaus:

10

(endständige Polyalkylenoxidstrukturteinheit—quartärer Ammoniumgruppenrest—Polysiloxanstrukturteinheit—quartärer Ammoniumgruppenrest—endständige Polyalkylenoxidstrukturteinheit).

15

Die erfindungsgemäße Polysiloxanverbindungen bestehen bevorzugt im wesentlichen aus den Komponenten a) bis d), wobei die polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen naturgemäß die aus der Umsetzung der monomeren Ausgangsmaterialien resultierenden terminalen Gruppen aufweisen. Es können aber auch monofunktionelle Kettenabbruchsmittel eingesetzt werden.

20

Bei den Polyalkylenoxid-Strukturteinheiten a) kann es sich um zweiwertige Reste der allgemeinen Formeln:

-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- und/oder -A'-E-A-

25

handeln. Die Reste A bzw. A' bedeuten dabei:

A = -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-,

-OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder

30

-OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

A' = -CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-,

-C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder

-C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

Die Polyalkylenoxidgruppe E der allgemeinen Formeln:

-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>r</sub>- und/oder -[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>r</sub>-[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>q</sub>-

5 mit q = 1 oder 2 bis 200 und r = 0 bis 200, schließen dabei alle möglichen Ethylenoxid/Propylenoxid-Gruppierungen ein. So kann es sich um statistische Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymergruppen oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Block-Copolymergruppen mit beliebiger Anordnung von einem oder mehreren Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Blöcken handeln.

10

Die Anbindung der Reste A bzw. A' an die Gruppe E erfolgt dabei so, dass das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige -CH<sub>2</sub>-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen

15 binden.

Bei den Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a) kann es sich weiterhin um einwertige, d.h. endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel

-A-E-R<sup>2</sup>

20 handeln, worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

R<sup>2</sup> H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann.

25 Die Komponente b) aus der sich die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zusammensetzen, ist mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält. Die Bindung des Restes an die übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen erfolgt bevorzugt über das Stickstoffatom einer oder mehrerer Ammoniumgruppen in dem organischen Rest. Der Begriff „zweiwertig“ bzw. „dreiwertig“ bedeutet, dass der organische Ammonium-Rest zur Ausbildung von Bindungen insbesondere zu den übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zwei oder drei freie Valenzen aufweist. Der Ammoniumrest wird zweckmäßig durch eine NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gruppe dargestellt, in der mindestens zwei Wasserstoffatome durch organische Gruppen

substituiert sind. Vorzugsweise handelt es sich um eine sekundäre oder quartäre, besonders bevorzugt um eine quartäre Ammoniumgruppe. Eine quartäre Ammoniumgruppe ist nach allgemeiner Definition (s. z.B. Römpf-Chemie-Lexikon) eine Gruppe bei der alle vier Wasserstoffatome einer  $\text{NH}_4^+$ -Gruppe durch organische Reste ersetzt sind.

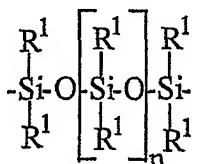
Die Komponente c) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen ist mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

10

-K-S-K-,

S ist darin eine Polysiloxangruppe der allgemeinen Formel

15



worin  $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl, C}_1\text{-C}_{22}\text{-Fluoralkyl oder Aryl, vorzugsweise Phenyl, n = 0 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können.}$

20

$\text{R}^1$  ist bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl, C}_1\text{-C}_{18}\text{-Fluoralkyl und Aryl. Weiterhin ist R}^1$  bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl, C}_1\text{-C}_6\text{-Fluoralkyl und Aryl. Weiterhin ist R}^1$  bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl, C}_1\text{-C}_6\text{-Fluoralkyl, bevorzugter C}_1\text{-C}_4\text{-Fluoralkyl, und Phenyl. Noch bevorzugter ist R}^1$  Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl.

25

Der Begriff "C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die aliphatische Kohlenstoffwasserstoffgruppen 1 bis 22 Kohlenstoffatomen besitzen, die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3-Trimethylhexyl aufgeführt.

Der Begriff "C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Fluoralkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom

substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perflourethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Triflourbutyl aufgeführt.

Der Begriff "Aryl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, Cl,  $CF_3$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.

K stellt einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder

10 verzweigten  $C_2$ - $C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest dar, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ ,  $-NR^1-$ ,

$\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---N}^+ \text{---} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{---R}^3 \text{---} \end{array}$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann.

„Unterbrochen“ bedeutet dabei, das im Falle der zweiwertigen Reste eine  $-CH_2-$  Gruppierung im Falle der dreiwertigen Reste eine  $-CH-$  Gruppierung des

15 Kohlenwasserstoffrestes durch die genannten Gruppen ersetzt sind. Dies gilt auch für den übrigen Teil der Beschreibung, wenn diese Bezeichnung verwendet wird.

Die Gruppe K bindet über ein Kohlenstoffatom an das Siliziumatom der Gruppe S.

20 Die Gruppe K kann, wie oben zu sehen, ebenfalls bevorzugt quartäre Ammoniumgruppen aufweisen, so dass Ammoniumgruppen zusätzlich zu den Ammoniumgruppen in der genannten Komponente b) in den erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen resultieren.

25 Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können, wie zum Beispiel in dem Rest K, Aminogruppen aufweisen. Die Umsetzung der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen mit Säuren führt zu deren Protonierung. Solche protonierte Aminogruppen aufweisende Polysiloxanverbindungen sind im Umfang der vorliegenden Erfindung enthalten.

Die Bindung der Komponente c), der Polysiloxan-Struktureinheit  $-K-S-K-$ , zu den übrigen Aufbaukomponenten über den Rest K erfolgt bevorzugt nicht über ein Stickstoffatom des Restes K.

5 R<sup>1</sup> ist wie oben definiert oder stellt gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiseitigen Rest R<sup>3</sup> dar, so dass ein Cyclus resultiert.

R<sup>3</sup> stellt einen einwertigen oder zweiseitigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, 10 -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R<sup>2</sup> dar, worin A, E und R<sup>2</sup> wie oben definiert ist,

Die Reste K können gleich oder verschieden voneinander sein, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, erfolgt die Absättigung der dritten Valenz über eine 15 Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen enthalten weiterhin die Komponente d), mindestens einen organischen oder anorganischen anionischen Säurerest zur 20 Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen. Organische oder anorganische Säurereste sind Reste, die formal aus der Abspaltung von eines oder mehreren Protonen aus organischen oder anorganischen Säuren resultieren und schließen beispielsweise ein Halogenide, wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Carboxylate, wie Formiat, Acetat, Propionat etc., 25 Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate etc. Bevorzugt ist Chlorid. Die organischen oder anorganischen anionischen Säurereste als Komponente d) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können gleich oder verschieden voneinander sein. So resultieren aus der Umsetzung der Amine mit Alkylhalogeniden bevorzugt Halogenidionen, während zum Beispiel Carboxylate aus den Carbonsäuren, 30 die bei der Umsetzung von Bisepoxiden mit Aminen zugesetzt werden können, resultieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen stellt K einen zweiseitigen oder dreiwertigen

geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest dar, der

durch -O-, -NH-,  , -NR<sup>1</sup>-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R<sup>1</sup> wie oben definiert ist, und wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können.

5

Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, ist bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:



10

worin N<sup>1</sup> eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



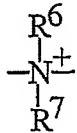
15 ist, worin R<sup>4</sup> einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, und R<sup>5</sup> ist ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder 20 eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>4</sup> oder einem vierwertigen Rest F, und die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> innerhalb der Gruppe -N<sup>1</sup>-F-N<sup>1</sup>- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

F ist in zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,  , -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der quartären Ammoniumgruppe der 30 Formel -N<sup>1</sup>-F-N<sup>1</sup>- (bevorzugte Ausführungsformen etc.) sei auf die Erläuterungen der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der diese Gruppe realisiert ist, verwiesen, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, kann weiterhin bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:

5



sein, worin  $\text{R}^6$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  unterbrochen und mit  $-\text{OH}$  substituiert sein kann, oder  $\text{R}^6$  stellt eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K dar.

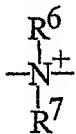
10

$\text{R}^7$  ist ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  unterbrochen und mit  $-\text{OH}$  substituiert sein kann, oder  $-\text{A-E-R}^2$ , worin  $-\text{A-E-R}^2$  die oben genannte Bedeutung aufweist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest  $\text{R}^6$  oder zu einem dreiwertigen Rest K.

Die Reste  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  können gleich oder verschieden voneinander sein.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der quartären Ammoniumgruppe der Formel

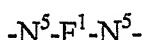
20



(bevorzugte Ausführungsformen) sei auf die Erläuterungen der zweiten, dritten und vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwiesen, in der diese Gruppe realisiert ist, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

25

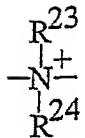
Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, kann weiterhin bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:



30

sein, worin

$\text{N}^5$  eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

5

$\text{R}^{23}$  Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  unterbrochen und mit  $-\text{OH}$  substituiert sein kann,

10

$\text{R}^{24}$  Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  unterbrochen und mit  $-\text{OH}$  substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest  $\text{R}^{23}$  darstellt, und die Reste  $\text{R}^{23}$  und  $\text{R}^{24}$  innerhalb der Gruppe  $-\text{N}^5\text{-F}^1\text{-N}^5-$  sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder

15

verschieden voneinander sein können,

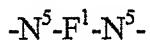
$\text{F}^1$  = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}^5-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{S})-$  oder durch eine Gruppe  $-\text{E}-$  unterbrochen sein kann,

20

und worin eine Mehrzahl der Gruppen  $\text{N}^5$  und  $\text{F}^1$  jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der Ammoniumgruppe der Formel

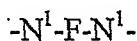
25



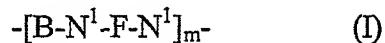
(bevorzugte Ausführungsformen) sei auf die Erläuterungen der fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwiesen, in der diese Gruppe beispielhaft realisiert ist, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von fünf bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung näher beschrieben.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als erste Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird), worin der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen einen Rest der 5 allgemeinen Formel:



darstellt, wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel 10 (I) dargestellt:



worin

$m = 2$  bis  $500$ ,

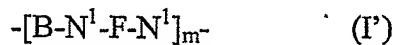
15

$B = -A-E-K-S-K-E-A-$  und zusätzlich gegebenenfalls  $-A-E-A'$ - bzw.  $-A'-E-A-$  ist,

worin  $S$ ,  $K$ ,  $-A-E$ ,  $-E-A$ ,  $-A-E-A'$ - bzw.  $-A'-E-A-$  und  $\text{-N}^1\text{-F-N}^1$ - wie oben definiert sind, und der Anteil der Gruppe  $-A-E-A'$ - bzw.  $-A'-E-A-$  in der Gruppe  $B$  so gewählt 20 sein kann, dass die Masse von  $-A-E-A'$ - bzw.  $-A'-E-A-$  von  $0$  bis  $90\%$ , bevorzugt  $0\%$  oder  $0,1$  bis  $50\%$  der Masse des Polysiloxananteils  $S$  im Polymer beträgt.

Die erste Ausführungsform der Erfindung betrifft bevorzugt lineare alkylenoxidmodifizierte polyquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (I'),

25

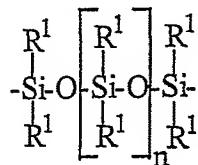


worin  $m = 2$  bis  $500$ ,

$B = -A-E-K-S-K-E-A-$

$S$

30



$\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl, C}_1\text{-C}_{22}\text{-Fluoralkyl oder Aryl,}$

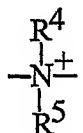
n 0 bis 1000,  
 K ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,  
 5 E eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur



mit

q 1 bis 200,  
 10 r 0 bis 200 und  
 A -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O- ,  
 N<sup>1</sup> eine quarternäre Ammoniumstruktur

15



20

R<sup>4</sup> ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

R<sup>5</sup> = R<sup>4</sup> oder eine Einfachbindung zu R<sup>4</sup> oder F darstellt,

25

F ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -N—, -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Beziehungen gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

30

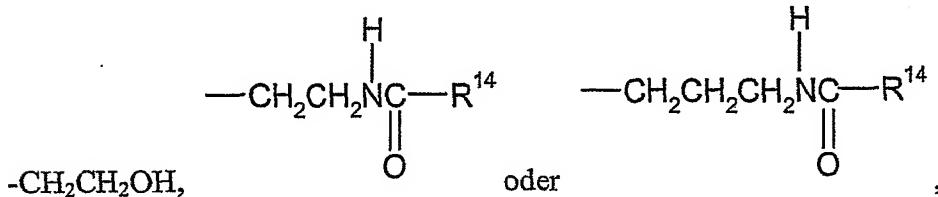
Die Möglichkeit einer vierwertigen Substruktur für F bedeutet, daß F ein verzweigtes oder Ringsystem mit den begrenzenden N<sup>1</sup> bilden kann, so daß F dann mit jeweils

zwei Bindungen an der Quartärnierung von beiden begrenzenden N<sup>1</sup> beteiligt ist. Zur Illustration sei auf die in Beispiel 1 behandelte Piperazinstruktur verwiesen.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R<sup>4</sup>, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, worin R<sup>5</sup> in diesem Fall eine Einfachbindung zu R<sup>4</sup> ist. Beispiele sind Morpholinyl- und Piperidinylstrukturen.

10 Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (I) bzw. (I') werden nachfolgend beschrieben.

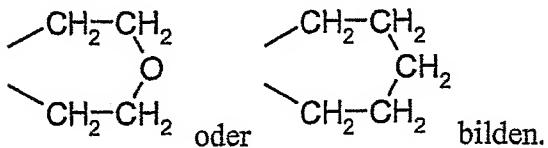
R<sup>4</sup> ist bevorzugt -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>,



15

worin R<sup>14</sup> einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

20 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln



bilden.

25 Zu den bevorzugten Bedeutungen von R<sup>1</sup> in der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>4</sup> bevorzugt ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>,

bevorzugter C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit OH substituiert sein kann, bevorzugter ein C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R<sup>1</sup> die obengenannte Bedeutung besitzt.

5

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist F bevorzugt ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-

Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,  -C(O)-, -C(S), eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Beziehungen gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

10

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist K bevorzugt -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -CH=CHCH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-.

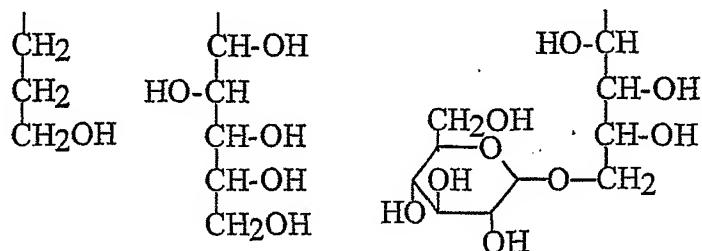
15

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung stellt R<sup>14</sup> bevorzugt unsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>-Kohlenwasserstoffreste dar, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>-Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können.

20

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung stellt R<sup>14</sup> weiterhin bevorzugt hydroxylierte Reste aus der Gruppe bestehend aus

25



dar.

30

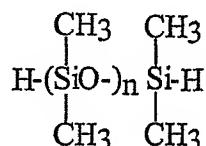
In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist m 2 bis 100, bevorzugt 2 bis 50.

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist n 0 bis 1000, bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80.

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist q 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 50, bevorzugter 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10.

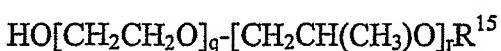
In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist  $r$  0 bis 200, bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 50 und noch bevorzugter 0 bis 20.

10 Die erfundungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem  $\alpha,\omega$ -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel



mit, bezogen auf SiH-Gruppen, 1,0 bis 1,5 mol eines Halogencarbonsäureesters, der sich von niedermolekularen, oligomeren und polymeren alkenyl- oder alkinylmodifizierten Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung

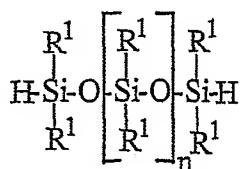
20



worin  $q$  und  $r$  wie vorstehend definiert sind, ableitet, durch Hydrosilylierung zur Reaktion gebracht werden und die gebildeten  $\alpha,\omega$ -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen mit di-tertiären Aminen in polyquaternäre Polysiloxanderivate überführt werden, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Haloacylgruppen zu den tertiären Aminogruppen vorzugsweise 1 : 1 beträgt.

Sofern die  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

30



nicht kommerziell erhältlich sind, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

5 Die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt über die entsprechenden Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien für deren Synthese sind die oben genannten niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



in der q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bei dem Rest  $\text{R}^{15}$  handelt es sich zweckmäßig um Alkenyl- und Alkinylstrukturen, welche durch die an sich bekannte Addition von  $\equiv\text{SiH}$  in K übergehen. Beispiele für  $\text{R}^{15}$  sind Allyl-,

15 Butenyl-, Hexenyl-, Propinyl- und Allylglycidylstrukturen. Bevorzugte Vertreter hinsichtlich des Alkylenoxidblockes sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt werden Molgewichte von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 bis 800 g/mol) verwendet, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung der alkenyl- bzw. 20 alkinylmodifizierten Alkylenoxide erfolgt durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole wie in der US 5 625 024 oder im Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259 beschrieben.

25 Die Veresterung der alkenyl- bzw. alkinylmodifizierten Alkylenoxide erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Bevorzugt werden als Säurechloride Chloressigsäure und 3-Chlor-propionsäure eingesetzt. Die Reaktion wird in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt. Einzelheiten der Reaktionsführung können den Beispielen entnommen werden.

In einem nachfolgenden Schritt werden die  $\alpha$ -Alkenyl/alkinyl-,  $\omega$ -Haloacyl-Alkylenoxide mit den  $\alpha, \omega$  Si-H funktionalisierten Siloxanen zur Reaktion gebracht. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit ungesättigten Halogencarbonsäureestern ist bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on 5 Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 134-137, 151-155).

In einer bevorzugten Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens werden durch Hydrosilylierung der alkenyl- bzw. alkinylmodifizierten Alkylenoxide zunächst  $\alpha, \omega$ -OH-terminierte reaktive Zwischenprodukte erzeugt, die in einem 10 nachfolgenden Veresterungsschritt in die entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Haloacylverbindungen überführt werden können. Diese  $\alpha, \omega$ -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen können mit geeigneten Aminen in polyquaternäre Polymere überführt werden.

15 Es ist generell möglich, sekundäre Amine einzusetzen, die bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 von Halogenacylgruppen zu dem sekundären Amin, die entsprechenden polyquartäre Verbindungen liefern. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Verwendung von Aminen erwünscht, die über zwei tertiäre Aminofunktionen verfügen, in der dann das stöchiometrische Verhältnis 20 von Halogenacylgruppen zu der tertiären Aminogruppen vorzugsweise 1 : 1 beträgt.

Bei diesen Aminen kann es sich um Moleküle mit geradkettigem Spacer zwischen den tertiären Aminofunktionen, wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin und die entsprechenden höheren Alkylderivate handeln. Andererseits ist es möglich, 25 cyclische Amine einzusetzen. Beispielhaft seien N,N'-Dimethylpiperazin und Triethylendiamin aufgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxanverbindung gemäß der ersten Ausführungsform der 30 Erfindung werden bevorzugt Amine mit mehr als zwei tertiären Aminofunktionen eingesetzt, wenn zwei tertiäre Aminofunktionen über einen hinreichend großen Reaktivitätsvorteil gegenüber den anderen tertiären Aminofunktionen verfügen.

Beispielhaft sei N,N,N',N'',N''-Pentamethyldipropylentriamin aufgeführt. Derartige Moleküle werden dann als difunktionell betrachtet.

Zusätzlich ist es möglich, funktionelle Strukturen zwischen den tertiären 5 Aminostrukturen zu positionieren. So liegt es im Rahmen der Erfindung,  $\alpha,\omega$ -tertiär aminomodifizierte Siloxane einzusetzen, die beispielsweise durch die Reaktion von  $\alpha,\omega$ -SiH funktionalisierten Siloxanen mit N,N-Dialkylallylaminen, bevorzugt N,N-Dimethylallylamin, hergestellt werden können (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124). Alternativ 10 können zur Synthese der  $\alpha,\omega$ -tertiär aminomodifizierten Siloxane entsprechende  $\alpha,\omega$ -epoxyfunktionalisierte Siloxane mit sekundären Aminen, aus der Gruppe der Dialkylamine, z.B. Dimethylamin oder der cyclischen Aminen, wie Morpholin oder Piperidin, oder sekundär-tertiäre Diamine, wie N-Methylpiperazin zur Reaktion gebracht werden. Überraschenderweise wurde an dieser Variante gefunden, daß beim 15 Hydrosilylierungsschritt von Allylaminderivaten die generell leichter handhabbaren Epoxidderivate, zum Beispiel solche aus der Gruppe der Allylglycidether, verwendet werden können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens können Siloxane mit mehr als zwei tertiären Aminogruppen eingesetzt werden, wenn sich deren Reaktivität, wie oben erläutert, hinreichend unterscheidet. Ein Beispiel stellen die Aminosiloxane dar, welche in einer 20 Zweistufenreaktion aus  $\alpha,\omega$ -SiH funktionalisierten Siloxanen mit Allylglycidether und anschließender Alkylierung mit N-Methylpiperazin synthetisiert werden können.

Werden die sekundären Amine oder die mindestens zwei tertiäre Aminostrukturen 25 enthaltenden Moleküle mit den  $\alpha,\omega$ -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen in den oben behandelten Stöchiometrien zur Reaktion gebracht, entstehen dem Wesen nach lineare Produkte, in denen Siloxan-Alkylenoxidblöcke über quartäre Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind. Mit der gezielten Nutzung von Aminen, die über mehr als zwei tertiäre Aminofunktionen verfügen, gelingt es, 30 regioselektive Produkte mit tertiären und quartären Stickstoffatomen in der Polymerstruktur zu synthetisieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorstehend beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung können mehrere  $\alpha,\omega$ -halogenacylierte Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen eingesetzt werden, die sich hinsichtlich der Kettenlängen der Siloxankomponenten und/oder der Alkylenoxidkomponenten unterscheiden

5 können. In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, einen Teil der  $\alpha,\omega$ -halogenacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen durch  $\alpha,\omega$ -halogenacylierte Alkylenoxidderivate ohne Siloxananteil zu ersetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform In einer weiteren bevorzugten

10 Ausführungsform der vorstehend beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung können die  $\alpha,\omega$ -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen mit unterschiedlichen Aminen verbunden werden. Voraussetzung für diese vorteilhaften Ausgestaltungen ist jedoch die Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie der Reaktion.

15

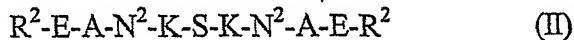
Als Anionen kommen insbesondere die während der Quartärnierung gebildeten Halogenidionen, bevorzugt Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Beispielhaft seien Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate 20 aufgeführt.

Die Quartärnierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol; Glycole aus der Gruppe bestehend aus 25 Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol; Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethylhexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der 30 Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt. Die Reaktionszeiten richten sich nach der Temperatur und der Art der

miteinander reagierenden Gruppen. Generell können die Reaktionen in einem Bereich von einer bis 10 Stunden vollzogen werden.

5 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte zweite Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) dargestellt,



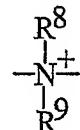
worin

10

S, K, -A-E-, -E-A- und R<sup>2</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und

15

N<sup>2</sup> ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



20

ist, worin

25

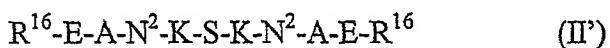
R<sup>8</sup> = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH- -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

30

R<sup>9</sup> = ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH- -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>8</sup> oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> innerhalb der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (II) gleich oder verschieden voneinander sein können.

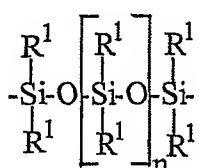
Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der zweiten Ausführungsform der Erfindung um  $\alpha,\omega$ -Alkylenoxid- und polyquaternär modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel (II'),

5



worin

S =



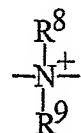
10

mit  $R^1 = C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_1-C_{22}$ -Fluoralkyl oder Aryl, $n = 0$  bis 1000, $K =$  ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_2-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,

15

 $-NH-$ ,  $-NR^1-$ ,  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ - \end{array}$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann, $N^2 =$  eine quartäre Ammoniumstruktur

20

 $R^8 =$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann,

25

 $R^9 = R^8$  oder eine Einfachbindung zu K oder  $R^8$  darstellt,A  $= -CH_2C(O)O-$ ,  $-CH_2CH_2C(O)O-$  oder  $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$ 

E eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur



30 mit

q 1 bis 200

r 0 bis 200 und

$R^{16}$  H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann.

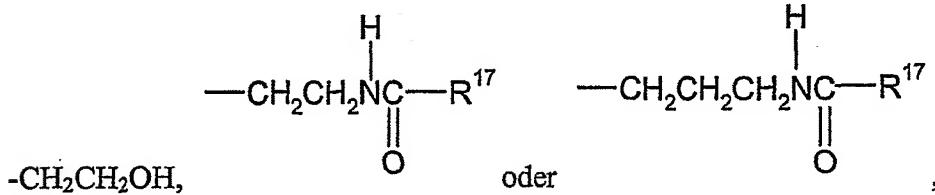
5

Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (II) bzw. (II') werden nachfolgend beschrieben.

10 Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet hier, daß K verzweigt sein kann und dann mit zwei Bindungen an der Quartärnierung von  $N^2$  beteiligt ist. Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für  $R^8$  bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei  $R^9$  dann eine Einfachbindung zu  $R^2$  ist.

15

$R^8$  ist bevorzugt -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>,

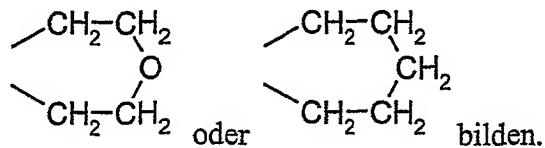


worin  $R^{17}$  einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten  $C_1-C_{18}$ -Kohlenwas-

20 serstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

$R^8$  und  $R^9$  können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln

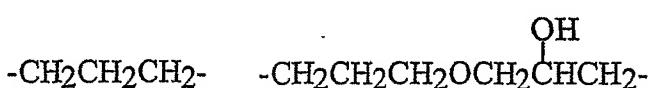
25



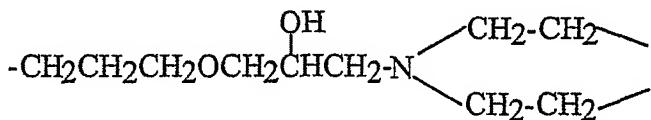
Zu den bevorzugten Bedeutungen von R<sup>1</sup> in der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

5 In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist K bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>-, , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R<sup>1</sup> wie vorstehend definiert ist. Bevorzugt für K sind zum Beispiel Reste der folgenden Strukturen:

10



15



$R^8$  ist bevorzugt ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

20

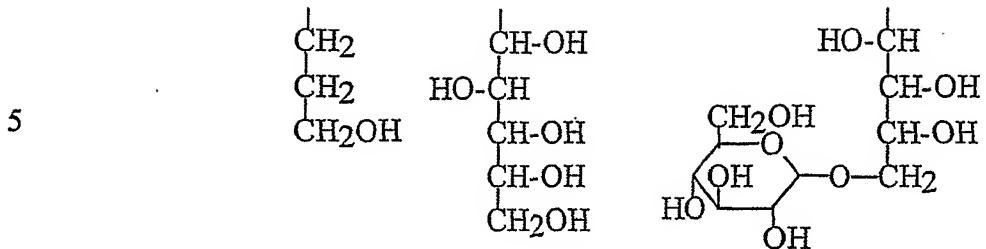
$R^{16}$  ist bevorzugt ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$  oder  $-C(O)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert und acetylenisch oder olefinisch sein kann.

25

Weiterhin ist  $R^{16}$  bevorzugt  $C_5$ - $C_{17}$ -Alkyl,  $-CH_2CH=CH_2$ ,  $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ,  $-CH_2C\equiv CH$ ,  $C(O)CH_3$ ,  $-C(O)CH_2CH_3$ .

$R^{17}$  stellt bevorzugt unsubstituierte  $C_5$ - $C_{17}$ -Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte  $C_3$ - $C_{17}$ -Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt auf Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können, dar.

R<sup>17</sup> wird besonders bevorzugt aus der Gruppe aus



10 ausgewählt.

In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist n bevorzugt 0 bis 200, bevorzugter 0 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 80.

15 In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist q bevorzugt 1 bis 50, bevorzugter 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10.

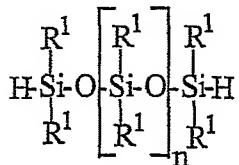
In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist r bevorzugt 0 bis 100 und bevorzugter 0 bis 50.

20

In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist s bevorzugt 0 bis 20 und bevorzugter 0 bis 10.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem die in  $\alpha,\omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate durch Hydrosilylierung von tertiäre Aminogruppen tragenden ungesättigten Strukturen, mit  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

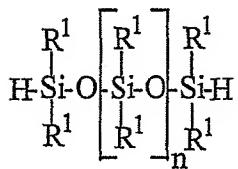
30



worin  $R^1$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden.

Ausgangspunkt für das Verfahren sind  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

5

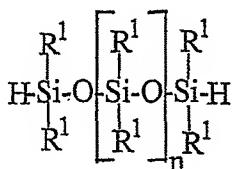


worin  $R^1$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern nicht kommerziell 10 erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84). Die anschließende Einführung tertiärer Aminofunktionen kann auf zwei Wegen erfolgen. Einerseits ist es möglich, tertiäre Aminofunktionen tragende 15 ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124).

Weiterhin können die in  $\alpha,\omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylenoxide in einem 20 molaren Verhältnis von Siloxan zu Halogencarbonsäureester von 1 : 2 zur Reaktion gebracht werden.

Bevorzugt werden die in  $\alpha,\omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate in einem Zweistufenprozeß durch Hydrosilylierung von halogenierten 25 Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen, mit  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

30



worin  $R^1$  und  $n$  die oben genannten Bedeutungen haben, und nachfolgender Alkylierung von sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen, aus der

Gruppe bestehend aus N,N-Dialkylaminen, cyclischen sekundären Aminen, sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamiden, und sekundär-tertiären Diaminen, umgesetzt.

5 Bevorzugt werden als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

Als ungesättigte Halogencarbonsäureester werden bevorzugt solche aus der Gruppe, bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 10 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

Als epoxyfunktionelle Alkene werden bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

Als N,N-Dialkylamine werden bevorzugt Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, 15 Diethanolamin und N-Methylglucamin verwendet.

Als cyclische sekundäre Amine werden bevorzugt Morpholin und Piperidin verwendet.

Als sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide werden Umsetzungsprodukte, 20 von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, bevorzugt  $\gamma$ -Butyrolacton, Gluconsäure- $\delta$ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton verwendet.

D.h., es ist es bevorzugt, durch die Hydrosilylierung zunächst reaktive Zwischenprodukte zu erzeugen, welche in einem nachfolgenden Schritt in tertiäre Aminostrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene, bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid, ungesättigte Halogencarbonsäureester, bevorzugt Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und 30 epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundären Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morphin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie  $\gamma$ -Butyrolacton, Gluconsäure- $\delta$ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 4318536, Beispiele 11a, 12a, 13a) und sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-Methylpiperazin.

Bei Verwendung sekundär-tertiärer Diamine sollten bevorzugt Epoxidderivate als Partner zur Reaktion gebracht werden, da auf diese Weise Alkylierungen der tertiären Aminofunktion ohne zusätzlichen Aufwand ausgeschlossen werden können.

15

Bevorzugt werden Halogencarbonsäureester basierend auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



20

worin q, r und R<sup>16</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, und Dipropylenglycol verwendet werden.

25

Als Halogencarbonsäureester werden bevorzugt solche aus der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von etwa 400, 600 und 800 g/mol (etwa 400 bis und 800 g/mol) verwendet.

30

D.h., die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt bevorzugt über die entsprechenden Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



wobei q, r und R<sup>16</sup> die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylenglycol, 5 Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt sind solche aus der Gruppe mit Molgewichten von 400, 600 und 800 g/mol, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung dieser Ether und Ester erfolgt in bekannter Weise durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole (Organikum, 10 Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259; US 5625024) oder Carbonsäuren (E.Sung, W. Umbach, H. Baumann, Fette Seifen Anstrichmittel 73, 88 [1971]).

Die nachfolgende Synthese der Halogencarbonsäureester erfolgt in an sich bekannter 15 Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Die selektive Synthese hydroxyfunktioneller Halogencarbonsäureester, in denen R<sup>4</sup> Wasserstoff entspricht, gelingt durch Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die 20 entsprechenden Halogencarbonsäuren unter sauren Bedingungen.

Die in  $\alpha, \omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylenoxide werden bevorzugt in einem molaren Verhältnis von Siloxan zu dem Halogencarbonsäureester von 1 : 2 zur 25 Reaktion gebracht. Bei dieser Arbeitsweise werden dem Wesen nach Produkte synthetisiert, in denen die Siloxan- und Alkylenoxidblöcke über quarternäre Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind.

Mit der gezielten Einführung z.B. adäquat substituierter Piperazinringe gelingt es, 30 regioselektiv Produkte mit einem tertiären und einem quartären Stickstoffatom in der Polymerstruktur zu synthetisieren. Ein Überschuß an Halogencarbonsäureester führt in diesem Fall zu einer beginnenden Quartärnierung der verbliebenen tertiären Aminofunktionen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylenoxidderivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion gebracht werden. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte

5 Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylenoxidblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen Verteilung darzustellen.

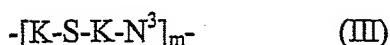
10 Als Anionen kommen die während der Quartärnierung gebildeten Halogenidionen, bevorzugt Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate.

15 Die Quartärnierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, 20 Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich im wesentlichen nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

25 Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

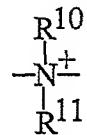
Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte dritte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-

30 Verbindungen der allgemeinen Formel (III) dargestellt:



in der S, K und m wie oben definiert sind,

$N^3$  ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



5

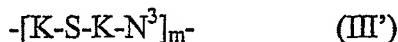
ist, worin  $R^{10}$  ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

$R^{11} = -A-E-R^2$ , worin  $-A-E-R^2$  die oben genannte Bedeutung aufweist.

10

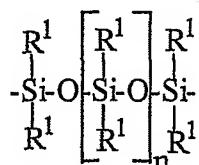
Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der dritten Ausführungsform der Erfindung um Alkylenoxidmodifizierte polyquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (III'),

15



in der  $m$  2 bis 500 ist,

$S =$



20

$R^1 = C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_1-C_{22}$ -Fluoralkyl oder Aryl,

$n = 0$  bis 1000,

$N^3$  = eine quartäre Ammoniumstruktur

25

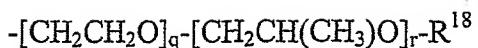


worin  $R^{10}$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

$R^3-A-E-$  ist, mit

$A = -CH_2C(O)O-, -CH_2CH_2C(O)O-$  oder  $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$  und

$E =$  eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur



q = 1 bis 200,

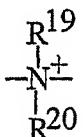
5 r = 0 bis 200,

$R^{18}$  = H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, sowie

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter

10 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>- ,  , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine quartäre Ammoniumstruktur N<sup>5</sup> enthält, mit

$N^5 =$

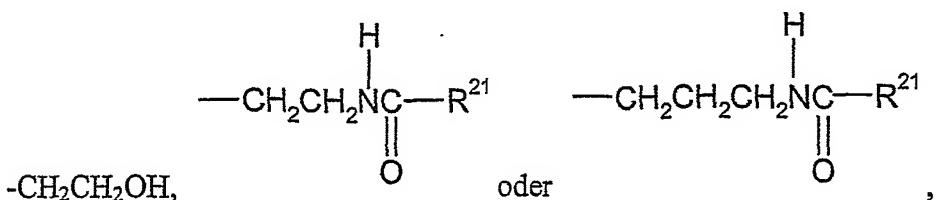


15

$R^{19}$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_{1-C_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu  $R^{10}$  darstellt, und  $R^{20}$   $-A-E-$  ist, das wie oben definiert ist.

Bevorzugtere Ausführungsformen der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (III) bzw. (III') werden nachfolgend beschrieben.

$R^{10}$  und  $R^{19}$  sind unabhängig voneinander bevorzugt  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_3CH_3$ ,  $-(CH_2)_5CH_3$ .



worin  $R^{21}$  einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

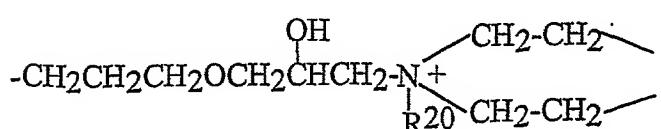
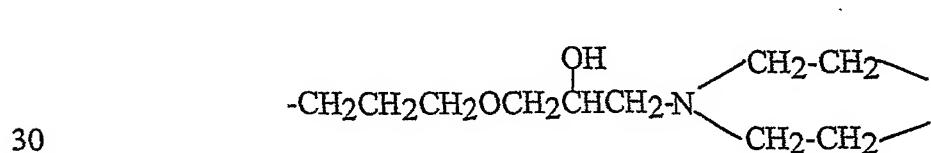
5 In einer Ausführungsform der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei einer zweiwertige Substruktur für  $R^{10}$  um eine ein cyclisches System bildende Struktur, wobei  $R^{10}$  dann eine Einfachbindung zu K besitzt, bevorzugt zu einer tertiären Aminostruktur oder aber zur quartären Struktur  $N^5$  über  $R^{19}$ .

10 Zu den bevorzugten Bedeutungen von  $R^1$  in der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung kann zu den obigen Ausführungen verwiesen werden.

Bevorzugt ist  $R^{10}$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{25}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann

Bevorzugt ist  $R^{19}$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{25}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

20 In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist K weiterhin bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_3$ - $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,  $-NR^{11}-$ ,  $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ - \end{array}$ , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, noch bevorzugter ist K



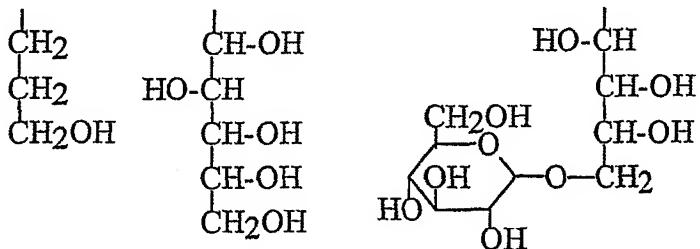
worin  $R^{20}$  wie oben definiert ist.

In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist  $R^2$  bzw.  $R^{18}$  bevorzugt ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch 5 -O- oder -C(O)- unterbrochen und -OH substituiert und acetylenisch oder olefinisch sein kann. Bevorzugter ist  $R^2$  bzw.  $R^{18}$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, - $CH_2CH=CH_2$ , - $CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$ , - $CH_2C\equiv CH$ , -C(O)CH<sub>3</sub> oder -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Bevorzugt ist  $R^{21}$  ein unsubstituierter  $C_5$ - $C_{17}$ -Kohlenwasserstoffrest, der sich von den entsprechenden Fettsäuren ableitet oder aber hydroxylierte  $C_3$ - $C_{17}$ -Reste aufweist, und aus der Gruppe von hydroxylierten Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren 10 stammt.

So ist  $R^{21}$  beispielsweise:

15



20

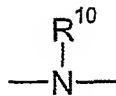
In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist  $m$  bevorzugt 2 bis 100, und besonders bevorzugt 2 bis 50,  $n$  ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80, und besonders bevorzugt 10 bis 80,  $q$  ist 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50 besonders bevorzugt 2 bis 20, und noch bevorzugter ist  $q$  2 bis 10,  $r$  ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, besonders bevorzugt 0 bis 20, und noch bevorzugter ist  $r$  0 bis 10.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem tertäre Aminofunktionen tragende Polymere der allgemeinen Struktur

30

-[K-S-K-T]<sub>m</sub>-

mit  $T =$



5 worin  $K$ ,  $S$ ,  $R^{10}$  und  $m$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogencarbonsäureestern zu quarternären Ammoniumverbindungen umgesetzt werden, die sich von Alkylenoxidderivaten der allgemeinen Struktur

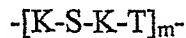


10 worin  $q$ ,  $r$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, ableiten, und die molare Menge an Halogencarbonsäureester 5% der molaren Menge an tertiären Aminofunktionen ist.

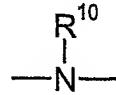
15 Bevorzugt ist dabei die molare Menge an Halogencarbonsäureester 25%, besonders bevorzugt 50%, ganz besonders bevorzugt 70%, zur molaren Menge an tertiären Aminofunktionen.

Bevorzugt werden äquimolare Mengen an Halogencarbonsäureester verwendet.

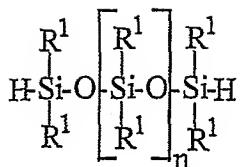
20 Die Herstellung der tertiäre Aminofunktionen tragenden Polymere der allgemeinen Struktur



mit  $T =$

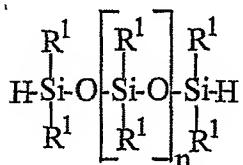


25 worin  $K$ ,  $S$ ,  $R^{10}$  und  $m$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt durch Alkylierung von durch Hydrosilylierung sekundäre Aminofunktionen tragender ungesättigter Strukturen aus der Gruppe bestehend aus N-Methylallylamin oder  $CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2NHCH_3$ , mit  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



5

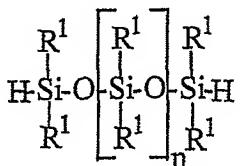
worin  $\text{R}^1$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, gewonnener  $\alpha,\omega$  sekundär aminomodifizierter Siloxane mit reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, die durch Hydrosilylierung von halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, und epoxyfunktionellen Alkenen, mit den  $\alpha,\omega$  Si-H 10 funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



15

umgesetzt werden, wobei die Stöchiometrie von der sekundären Aminogruppen zu den alkylierenden Gruppen 1 : 1 beträgt.

Weiterhin bevorzugt erfolgt die Herstellung der die tertiäre Aminofunktionen 20 tragenden Polymeren der allgemeinen Formel (III) bzw. (III'), worin K, S,  $\text{R}^{10}$  und  $m$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, durch Alkylierung von primären Aminen, beispielsweise Methylamin, mit den reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, die durch Hydrosilylierung von halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen mit den  $\alpha,\omega$  25 Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



30

hergestellt werden, wobei die Stöchiometrie von dem primären Amin zu der alkylierenden Gruppen 1 : 2 beträgt.

Bevorzugt werden als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

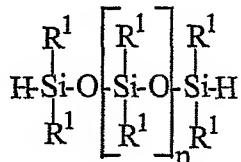
Bevorzugt werden als ungesättigte Halogencarbonsäureester solche aus der Gruppe 5 bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

Bevorzugt werden als epoxyfunktionelle Alkene bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

10

Weiterhin bevorzugt werden die tertiären Aminofunktionen tragenden Polymeren der allgemeinen Formel (III) bzw. (III') worin K, S, R<sup>10</sup> und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, durch Alkylierung von difunktionellen sekundären Aminen oder entsprechende sekundär aminofunktionellen Aminoamiden mit den  $\alpha,\omega$  Si-H 15 funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

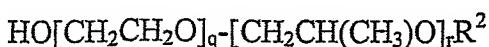
20



hergestellt, wobei die Stöchiometrie von der sekundären Aminogruppen zu der alkylierenden Gruppen 1 : 1 beträgt.

25 Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen zur Herstellung der Polysiloxanverbindungen der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung beruhen die Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung

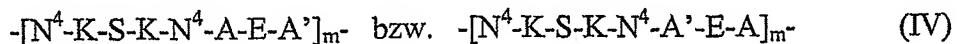
30



worin q, r und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, und es werden die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000

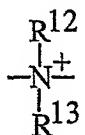
g/mol, bevorzugt mit Molgewichten von 400, 600 und 800 g/mol (400 bis 800 g/mol), sowie Dipropylenglycol verwendet.

5 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte vierte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) dargestellt:



10 worin m, K, S, -A-E-A' und -A'-E-A- wie oben definiert sind, und  
 N<sup>4</sup> ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

15



ist, worin R<sup>12</sup> ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

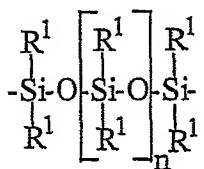
20 R<sup>13</sup> die Bedeutungen von R<sup>12</sup> aufweisen kann, oder eine Einfachbindung zu K oder R<sup>12</sup> darstellt, und die Reste R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden voneinander sein können.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der vierten Ausführungsform der Erfindung um Alkylenoxidmodifizierte polyquaternäre  
 25 Polysiloxane der allgemeinen Formel (IV'),



worin m = 2 bis 500,

30 S =



worin

R<sup>1</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Fluoralkyl oder Aryl,

n = 0 bis 1000,

K einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>- ,

5  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ ,-\text{C}(\text{O})-, -\text{C}(\text{S})- \end{array}$  unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

N eine quartäre Ammoniumstruktur



ist, worin R<sup>12</sup> ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

15 R<sup>13</sup> = R<sup>12</sup> oder eine Einfachbindung zu K oder R<sup>12</sup> darstellt,

A = -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-

E = eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur

20  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q\text{---[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-$

mit q = 1 bis 200 und

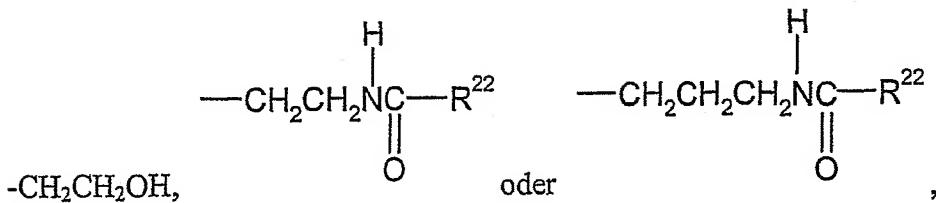
r = 0 bis 200.

25 Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (IV) bzw. (IV') werden nachfolgend beschrieben.

Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet, daß K verzweigt sein kann und dann mit zwei Bindungen an der Quartärnierung von N<sup>4</sup> beteiligt sein kann.

30 Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R<sup>12</sup> bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei R<sup>13</sup> dann eine Einfachbindung zu R<sup>12</sup> ist.

$R^{12}$  ist bevorzugt  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_3CH_3$ ,  $-(CH_2)_5CH_3$ ,

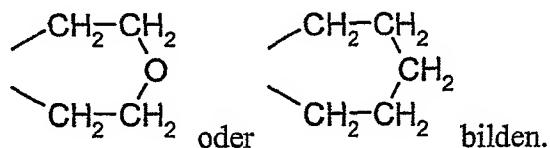


worin R<sup>22</sup> einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Kohlenwas-

5 serstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, ist.

$R^{12}$  und  $R^{13}$  können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln

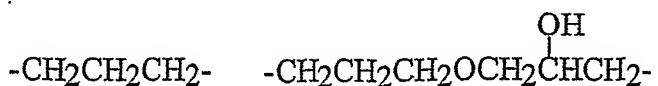
10



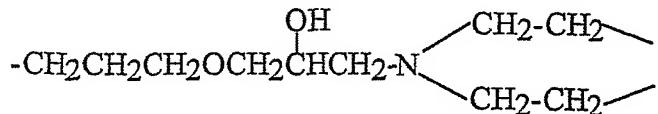
Zu den bevorzugten Bedeutungen von R<sup>1</sup> in der sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

15 Bevorzugt ist R<sup>12</sup> ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

In der sogenannten vierten Ausführungsform ist K bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR<sup>1</sup>-,  $\text{--} \begin{matrix} \text{N} \\ | \end{matrix} \text{--}$ , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt ist K



25

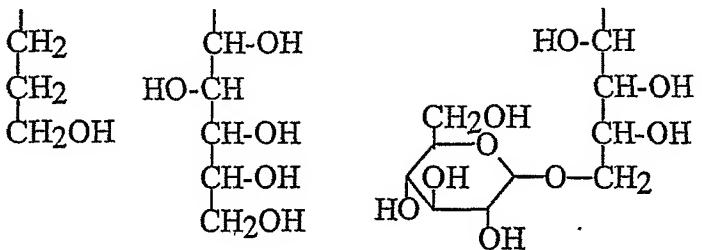


Bevorzugt ist R<sup>22</sup> ein unsubstituierter C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der sich von den entsprechenden Fettsäuren ableitet oder aber hydroxylierte C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>-Reste aufweist, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können.

5

Bevorzugter ist R<sup>22</sup>:

10



15

m ist bevorzugt 2 bis 100, und besonders bevorzugt 2 bis 50. n ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80, und besonders bevorzugt 10 bis 80. q ist 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50, und besonders bevorzugt 2 bis 20, noch bevorzugter ist q 2 bis 10. r ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, und besonders bevorzugt 0 bis 20, noch bevorzugter ist r 0 bis 10.

20

Der Begriff "C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest", wie er vorstehend verwendet wird, bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bzw. 1 bis 30 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3 Trimethylhexyl aufgeführt.

25

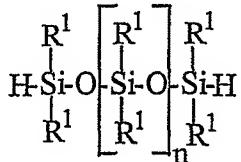
Der Begriff "C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Fluoralkyl" bedeutet, wie er vorstehend verwendet wird, im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perflourethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Triflourbutyl aufgeführt.

Der Begriff "Aryl", wie er vorstehend verwendet wird, bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, CL, CF<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.

5

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem in  $\alpha, \omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die in  $\alpha, \omega$ -Halogencarbonsäureesterfunktionen tragenden Alkylenoxide in einem äquimolaren 10 Verhältnis Siloxan zu Halogencarbonsäureester zur Reaktion gebracht werden.

15 Struktur

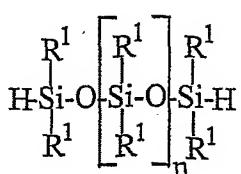


20

worin R<sup>1</sup> und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden.

Weiterhin können die in  $\alpha, \omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate in einem Zweistufenprozeß durch Hydrosilylierung von halogenierten 25 Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen, mit  $\alpha, \omega$  Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

30



worin R<sup>1</sup> und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, und nachfolgender Alkylierung von sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen, aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dialkylaminen, cyclischen sekundären Aminen, sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamiden, und sekundär-tertiären Diaminen, 5 umgesetzt werden.

Als halogenierte Alkene werden dabei bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

10 Als ungesättigte Halogencarbonsäureester werden solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

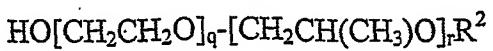
15 Als epoxyfunktionelle Alkene werden bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

Als N,N-Dialkylaminen werden bevorzugt Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin verwendet.

20 Als cyclische sekundäre Amine werden bevorzugt Morpholin und Piperidin verwendet werden.

25 Als sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamide werden bevorzugt Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, bevorzugt  $\gamma$ -Butyrolacton, Gluconsäure- $\delta$ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton verwendet.

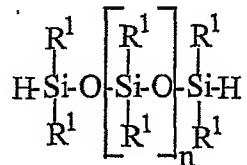
30 Bevorzugt werden als  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester solche, die auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



basieren, worin q, r und R<sup>2</sup> die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, und Dipropylenglycol verwendet, bevorzugter werden solche aus der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 – 800 g/mol) verwendet.

So werden für die Synthesen der erfundungsgemäßen Verbindungen gemäß der vierten Ausführungsform der Erfundung  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen

10 Struktur



15

verwendet, worin R<sup>1</sup> und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

20

Die anschließende Einführung tertiärer Aminofunktionen kann beispielsweise auf zwei Wegen erfolgen. Einerseits ist es möglich, tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt und in B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124 beschrieben.

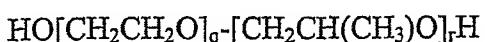
Andererseits ist es bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive Zwischenprodukte zu erzeugen, welche in einem nachfolgenden Schritt in tertiäre Aminostrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene, bevorzugt solche aus der Gruppe von Allylchlorid und Allylbromid, ungesättigte Halogencarbonsäureester, bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureally-

lester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester; und epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, 5 Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine bevorzugt solche aus der Gruppe 10 bestehend aus Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, oder cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie  $\gamma$ -Butyrolacton, Gluconsäure- $\delta$ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (wie sie 15 in der DE-OS 4318536, in den Beispielen 11a, 12a, 13a beschrieben sind) und sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-Methylpiperazin.

Bei Verwendung sekundär-tertiärer Diamine sollten bevorzugt Epoxidderivate als 20 Partner zur Reaktion gebracht werden, da auf diese Weise Alkylierungen der tertiären Aminofunktion ohne zusätzlichen Aufwand ausgeschlossen werden können.

Die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt über die entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen 25 Zusammensetzung



worin q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter 30 sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt mit einem Molgewicht von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 bis 800 g/mol), sowie Dipropylenglycol.

Die Veresterung erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub> Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden.

5

Die in  $\alpha, \omega$ -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die  $\alpha, \omega$ -Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylenoxide werden bevorzugt äquimolar zur Reaktion gebracht. Bei dieser Arbeitsweise werden dem Wesen nach Produkte synthetisiert, in denen die Siloxan- und Alkylenoxidblöcke über quarternäre 10 Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind.

Mit der gezielten Einführung z.B. adäquat substituierter Piperazinringe gelingt es, regioselektiv Produkte mit einem tertiären und einem quarternären Stickstoffatom in der Polymerstruktur zu synthetisieren.

15

Ein Überschuß an  $\alpha, \omega$ -Halogencarbonsäureester führt durch beginnende Quartärnierung der verbliebenen tertiären Aminofunktion zu einer Vernetzung mit entsprechender Viskositätszunahme. Ein geringer Überschuß an  $\alpha, \omega$ -Aminosiloxan führt zu einer Abnahme des Polymerisationsgrades und damit einhergehend der 20 Viskosität.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylenoxidderivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die 25 Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylenoxidblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen Verteilung darzustellen.

30

Als Anionen kommen bevorzugt die während der Quartärnierung gebildeten Halogenidionen, speziell Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Beispielsweise können Anionen

aus der Gruppe bestehend aus Carboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten, Polyethercarboxylaten und Polyethersulfaten aufgezählt werden.

Die Quartärnierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind solche aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Glycolen, Ketonen, Ester, Ether und Nitroverbindungen. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

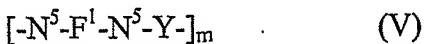
10 Für die Gruppe der Alkohole seien beispielhaft Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol aufgeführt. Für die Gruppe der Glycole seien beispielhaft Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, aufgeführt. Zur Gruppe der Ketone zählen z.B. Aceton oder Methylethylketon. Für die Gruppe der Ester seien beispielhaft Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat aufgeführt. Zur Gruppe der Ether zählen solche wie Tetrahydrofuran und ähnliche. Zur Gruppe der Nitromethan sind solche aus der Gruppe von Nitromethan oder Nitroethan zu nennen.

15

Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte fünfte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (V) dargestellt:

25



worin

30 Y eine Gruppe der Formel

-K-S-K-

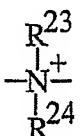
und

-A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist,

5 worin m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, die Gruppen K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von 100 : 1 bis 1 : 100 ist,

10

$N^5$  eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



15 ist, worin

R<sup>23</sup> Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

25       $R^{24}$  Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest  $R^{23}$  darstellt, und die Reste  $R^{23}$  und  $R^{24}$  innerhalb der Gruppe  $-N^5-F^1-N^5-$  sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können.

30  $F^1 =$  ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $\overset{N}{\underset{|}{\text{---}}}$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  oder durch eine Gruppe  $-E-$  unterbrochen sein kann, worin  $E$  wie oben definiert ist.

und worin eine Mehrzahl von N<sup>5</sup> und F<sup>1</sup> jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

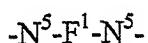
Das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. 5 -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) liegt zwischen 100 : 1 und 1 : 100. Dieses molare Verhältnis kann wie unten gezeigt durch Wahl des molaren Verhältnisses der Ausgangsverbindungen, insbesondere des Verhältnisses der 10 erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäurepolyalkylenoxidester-Verbindungen und der Polysiloxan-Bisepoxid-Verbindungen gesteuert werden. Die Eigenschaften der Produkte hängen wesentlich vom 15 verwendeten Verhältnis der Ausgangsmaterialien, sowie der Länge der darin enthaltenen Polyalkylenoxid- bzw. Polysiloxanblöcke ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der 15 Erfindung ist K ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der 20 Erfindung ist F<sup>1</sup> ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,  $\text{---} \overset{\text{N}}{\underset{\text{---}}{\text{---}}} \text{---}$ , -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist, und 25 worin die Kohlenstoffatome, die aus dem Rest E resultieren, nicht zu den 2 bis 30 Kohlenstoffatomen des C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> Kohlenwasserstoffrest gezählt werden.

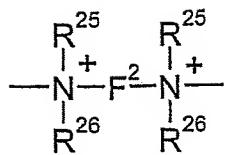
25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist



30

eine Gruppe der Formel:



worin

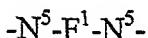
5             $\text{R}^{25}$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt Methyl ist,

10             $\text{R}^{26}$  ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt Methyl ist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest  $\text{R}^{25}$  darstellt, und die Reste  $\text{R}^{25}$  und  $\text{R}^{26}$  innerhalb der Gruppe  $-\text{N}^5\text{-F}^2\text{-N}^5-$  sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können, und

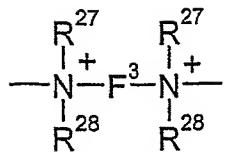
15             $\text{F}^2$  = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-,  $-\text{N}^5-$ , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen sein kann.

20            In einer noch bevorzugteren Ausführungsform ist  $\text{F}^2$  eine verzweigte, bevorzugt geradkettige  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkandiyl-Gruppe, worunter eine 1,6-Hexandiyl- (bzw. Hexamethylen-) Gruppe bevorzugt ist.

25            In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist



30            eine Gruppe der Formel:



worin

$\text{R}^{27}$  und  $\text{R}^{28}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder Hydroxy( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )alkyl, bevorzugt

5 Wasserstoff, Methyl oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  sind, und

$\text{F}^3$  ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch eine Gruppe  $-\text{E}-$  unterbrochen ist, worin  $\text{E}$  wie oben definiert ist.

10  $\text{F}^3$  ist besonders bevorzugt eine Gruppe der Formel

$-\text{D}-\text{E}-\text{D}-$

worin  $\text{E}$  wie oben definiert ist und  $\text{D}$  jeweils eine Einfachbindung oder eine

15 geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkandiylgruppe ist, mit der Maßgabe, das  $\text{D}$  keine Einfachbindung ist, wenn es an ein endständiges Sauerstoffatom der Gruppe  $\text{E}$  bindet.

Bevorzugt wird die Gruppe  $-\text{D}-\text{E}-\text{D}-$  durch eine Gruppe der Formel

20

$-\text{D}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_w-\text{O}-\text{D}-$

dargestellt, worin  $\text{D}$  eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkandiylgruppe ist und

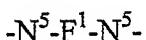
r und q wie oben definiert sind. In der Gruppe  $-\text{D}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_r-\text{O}-\text{D}-$

25 können die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten beliebig angeordnet sein, z.B. als statistische Copolymereinheit oder als Blockcopolymereinheit.

v ist bevorzugt 1 bis 100, bevorzugter 1 bis 70, noch bevorzugter 1 bis 40.

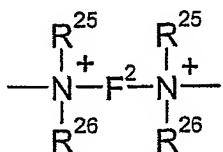
30 w ist bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 70, noch bevorzugter 0 bis 40.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird die Gruppe

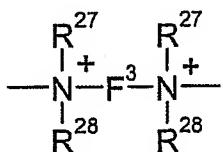


5

durch eine Gruppe der Formel:



und eine Gruppe der Formel:

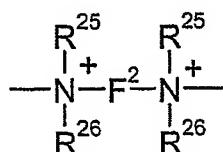


10

dargestellt, worin die Substituenten jeweils die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

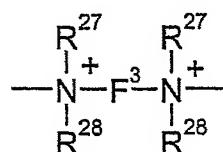
Dies bedeutet, das die Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) aus zwei 15 verschiedenen Typen der Gruppe  $\text{-N}^5\text{-F}^1\text{-N}^5\text{-}$  aufgebaut sind.

In dieser Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis der Gruppe



20

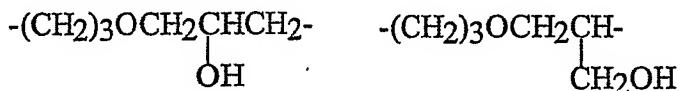
zur Gruppe



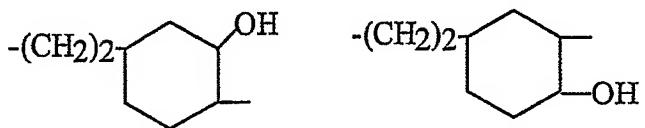
25 zweckmäßig 70 : 30 bis 95 : 5, bevorzugt 80 : 20 bis 90 : 10.

Die Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) können cylisch oder linear sein. Im Falle der linearen Verbindungen resultieren die endständigen Gruppen entweder aus den für die Herstellung verwendeten unten beschriebenen bifunktionellen Monomeren oder deren funktionalisierten Derivaten oder aus Monoaminen, die während der Polymerisation als Kettenabbruchmittel zugesetzt werden. Die aus der Verwendung der Monoamin-Kettenabbruchmittel resultierenden terminalen Gruppen, liegen bevorzugt als Ammoniumgruppen, entweder durch Quartärnierung oder Protonierung vor.

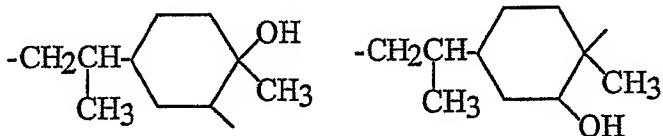
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird K durch Gruppen der Formel



15



20



In der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung liegt q bevorzugt im Bereich von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 50, speziell 2 bis 20 und ganz speziell 2 bis

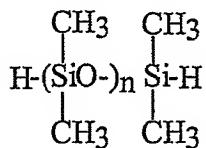
25 10, und r liegt im Bereich von 0 bis 100, insbesondere 0 bis 50, speziell 0 bis 20 und ganz speziell 0 bis 10,

In der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird der organische oder anorganische Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen zweckmäßig ausgewählt aus anorganischen Resten, wie Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, bzw. organischen Resten, wie Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat und Oleat, wobei wie eingangs erwähnt Chlorid und Bromid bevorzugt aus der Umsetzung der Alkylhalogenidgruppen mit Amingruppen resultieren.

Weiterhin liegen die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung in protonierter Form als Aminsalze oder als Amine vor.

Die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden 5 zweckmäßig hergestellt durch ein Verfahren, worin zunächst  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

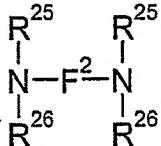
10



15

mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Alkenyl-Epoxides, welches eine endständige olefinische Bindung aufweist, wobei das Alkenyl-Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt, der Überschuß an olefinischem Epoxid ggf. entfernt, und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus einem Diamin, beispielsweise das Bevorzugte der Formel

20



und einem  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester, bevorzugt der Formel

Z-A-E-A'-Z bzw. Z-A-E-A'-Z

25

worin A-E-A' bzw. A'-E-A wie oben definiert sind und Z eine übliche nukleophile Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlorid oder Bromid ist, mit der Maßgabe, dass Z an eine endständige  $-\text{CH}_2$ -Gruppe bindet,

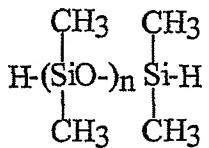
30

in Gegenwart von Säure bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von  $\Sigma$  (Epoxygruppen + Halogencarbonsäureestergruppen) : tertiäre Aminogruppen

zweckmäßig ungefähr 1 : 1 und das molare Verhältnis von Epoxygruppen : Säure zweckmäßig ungefähr 1 : 1 ist.

Geeignete Säuren, die bei dieser und den nachfolgend beschriebenen Verfahren zur 5 Herstellung der Polysiloxanverbindungen verwendet werden können, schließen beispielsweise organische oder anorganische Säuren, zweckmäßig in wässriger Lösung, ein, wie Halogenwasserstoffsäuren, wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propansäure etc., Sulfonsäuren, Polyethercarbonsäure, 10 etc. Bevorzugt werden C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren, besonders bevorzugt C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren. Über die Wahl der verwendeten Säuren können die Eigenschaften der Polysiloxanverbindungen weiter modifiziert werden.

Bezüglich der Herstellung der  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen 15 Struktur

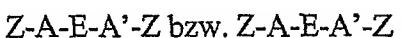


20

kann zu den oben beschriebenen Ausführungsformen verwiesen werden.

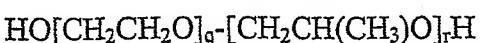
Ausgangsmaterialien zur Herstellung der bevorzugten  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester, bevorzugt der Formel

25



Worin Z bevorzugt Chlor, Brom ist,

30 sind zweckmäßig niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



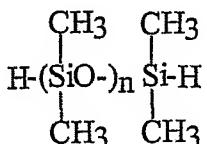
wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000g/mol, speziell etwa 400, etwa 600 und etwa 800, sowie Dipropylenglycol.

5

Die Veresterung erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei zu den Schilderungen der obigen Ausführungsformen verwiesen werden kann.

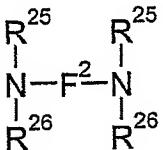
Die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden 10 zweckmäßig weiterhin hergestellt durch ein Verfahren, worin zunächst  $\alpha,\omega$  Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

15

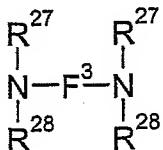


mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Alkenyl-Epoxides, welches eine endständige olefinische Bindung aufweist, wobei das Alkenyl-Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten 20 kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt, der Überschuß an olefinischem Epoxid ggf. entfernt, und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus Diaminen, beispielsweise die Bevorzugten der Formeln

25



und



und einem  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester, bevorzugt der Formel

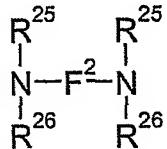
Z-A-E-A'-Z bzw. Z-A-E-A'-Z

worin A-E-A' bzw. A'-E-A wie oben definiert sind und Z eine übliche nukleophile  
5 Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlorid oder Bromid ist, mit der Maßgabe, dass Z an  
eine endständige -CH<sub>2</sub>-Gruppe bindet,

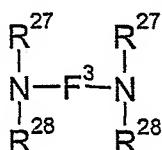
in Gegenwart von Säure bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis  
von  $\Sigma$ (Epoxygruppen + Halogencarbonsäureestergruppen) :  $\Sigma$ (primäre+  
10 sekundäre+tertiäre) Aminogruppen zweckmäßig ungefähr 1 : 1 und das molare  
Verhältnis von Epoxygruppen : Säure zweckmäßig ungefähr 1 : 1 beträgt.

In den Verfahren zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften  
Ausführungsform der Erfindung werden bevorzugt die verschiedenen Aminogruppen  
15 tragenden Spezies, die  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester und eine zu den Aminogruppen  
äquimolare Menge an Säure gemeinsam dem Ansatz hinzugefügt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der  
Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden  
20 zunächst die Epoxyderivate, die Halogencarbonsäureesterderivate und di-tertiäre  
Amine, bevorzugt der Formel

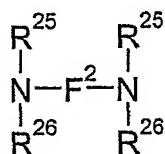


in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure zur Reaktion  
25 gebracht werden und nachfolgend die vorzugsweise primäre bzw. sekundäre  
Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxidderivate, bevorzugt der Formel

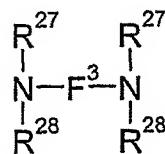


ggf. unter Zusatz von Säure bis zur Äquivalenz, der Reaktionsmischung hinzugefügt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden 5 zunächst die Halogencarbonsäureesterderivate und di-tertiäre Amine, bevorzugt der Formel



10 zur Reaktion gebracht werden und nachfolgend die Epoxyderivate, ggf. unter Zusatz von primären bzw. sekundären Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxidderivaten, bevorzugt der Formel



15 in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure der Reaktionsmischung zugesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der 20 Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die alkylenoxidmodifizierten Diamine unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch trifunktionelle oder monofunktionelle alkylenoxidmodifizierte Amine ersetzt werden.

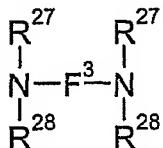
25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die di-tertiären Amine unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch monofunktionelle tertiäre Amine ersetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch monofunktionelle Halogencarbonsäureester ersetzt werden können.

5

Die erfindungsgemäß in der fünften Ausführungsform der Erfindung verwendeten primären bzw. sekundären Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxidderivaten, bevorzugt der Formel

10



weisen beispielsweise die Formel



worin D, v, w und  $\text{R}^{29}$  die Bedeutungen von  $\text{R}^{27}$  bzw.  $\text{R}^{28}$  aufweisen kann, sind 15 kommerziell unter der Bezeichnung Jeffamine<sup>®</sup> (Huntsman Corp.) erhältlich. Obwohl die Verwendung entsprechender Diaminoderivate bevorzugt ist, kann auch partiell auf analoge, trifunktionelle oder monofunktionelle Strukturen zurückgegriffen werden, wenn eine anteilige Vernetzung oder aber Kettenterminierung beabsichtigt ist. Der Anteil an trifunktionellen, vernetzenden bzw. monofunktionellen, kettenabbrechenden 20 Aminoderivaten beträgt molar maximal 10%, vorzugsweise 5%, speziell 1% des Gehaltes an difunktionellem Derivat.

Es liegt ebenfalls im Rahmen der vorstehend beschriebenen Ausführungsform, das di-tertiäre Amin anteilig durch monofunktionelle tertiäre Amine zu ersetzen. Deren Anteil beträgt molar ebenfalls maximal 10%, vorzugsweise 5%, vorzugsweise 1% des 25 Gehaltes an di-tertiärem Amin.

Es liegt ebenfalls im Rahmen der Erfindung, die  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester durch monofunktionelle Halogencarbonsäureester zu ersetzen. Deren Anteil beträgt ebenfalls molar ebenfalls maximal 10%, vorzugsweise 5%, vorzugsweise 1% des Gehaltes an  $\alpha,\omega$ -Halogencarbonsäureester.

30 Hinsichtlich der Reaktionsführung liegt es im Rahmen der Erfindung, die Säure, die bei der Herstellung der Polysiloxanverbindungen verwendet wird, über das für die

Quartärmierung der tertiären Aminogruppen hinausgehende Maß bis zur molaren Äquivalenz mit allen verbleibenden Aminogruppen, nach Abzug der durch die Halogencarbonsäureesterderivate alkylierten Aminogruppen, den Ansätzen hinzuzufügen. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen 5 bezüglich der Struktur der Aminogruppen als freie Amine oder aber Aminsalze vorliegen können.

Wie vorstehend beschrieben, können die verschiedenen Aminogruppen tragenden Spezies in einer bevorzugten Ausführungsvariante, ggf. unter Hinzufügung äquimolarer Mengen an Säure gemeinsam mit dem Halogencarbonsäureesterderivaten 10 dem Ansatz hinzugefügt werden. Es liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, zunächst die Epoxyderivate, die Halogencarbonsäureesterderivate und die di-tertiären Amine in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure zur Reaktion zu bringen und ggf. nachfolgend auch primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisende Alkylenoxidderivate, ggf. unter Zusatz von Säure bis zur 15 Äquivalenz mit den Aminogruppen, hinzuzufügen.

Es ist ebenfalls möglich, zunächst die Halogencarbonsäureesterderivate und die di-tertiären Amine unter Bildung hydrophiler Blöcke zur Reaktion zu bringen und nachfolgend die Epoxyderivate, ggf. unter Zusatz von primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxidderivaten, in Gegenwart einer zu den 20 Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure der Reaktionsmischung zuzusetzen.

Über den Zugabezeitpunkt der einzelnen Komponenten kann die Sequenzverteilung im gebildeten Polymer beeinflußt werden.

Es ist weiterhin erfindungsgemäß, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylenoxidderivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der 25 gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylenoxidblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen 30 Verteilung darzustellen. Zusätzlich kann ein angestrebter Alkylenoxidanteil variabel auf die Halogencarbonsäureesterkomponente und die Aminokomponente verteilt werden.

Die Quartärmierungs- und Alkylierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell

Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, 5 wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

Die Reaktionen werden vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 150°C, speziell 40°C bis 100°C ausgeführt.

10

Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen, 15 zum Beispiel nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. 20 Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen als waschbeständige hydrophile Weichmacher für die textile Erstausstattung.

25

Ferner betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die mindestens eine der Polysiloxanverbindungen zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff enthält.

30

Im folgenden sind einige typische Beispiele für derartige Zusammensetzungen gegeben, in denen die Polysiloxanverbindungen der Erfindung vorteilhaft verwendet werden können:

Typische Hilfsstoffe in derartigen Zusammensetzungen sind z.B. diejenigen Stoffe , die in A. Domsch: Die kosmetischen Präparate Bd. I u. II 4. Aufl. Verl. für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG , Augsburg sowie International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook 7<sup>th</sup> Ed. 1997 by J.A. Wenniger, G.N. McEwen Vol. 1-4 by 5 The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC bzw. unter <http://www.cosmetic-world.com/inci /Incialf.htm> beschrieben sind.

#### Anionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Anionisches Shampoo

10 enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl-ethersulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-ethersulfat, TEA-laurylsulfat, TEA-lauryl-ethersulfat, Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, 15 Sulfosuccinate, N-Acyltauride, Sulfat-glyceride, Sulfatierte Alkanolamide, Carboxylatsalze, N-acyl-Aminosäuresalze, Silicone, etc.

Komponente	%
Ammoniumlaurylsulfat	10.00 - 30.00
20 Ammoniumlauryl-ethersulfat	5.00 - 20.00
Cocamidopropyl Betaine	0.00 - 15.00
Lauramid DEA	0.00 - 5.00
Cocamid Mea	0.00 - 5.00
Dimethicone Copolyol (Dimethylsiloxanglykolcopolymer)	0.00 - 5.00
25 Cyclopentasiloxane	0.00 - 5.00
Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
Polyquaternium-10	0.00 - 2.00
Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
Duftstoffe	0.00 - 5.00
30 Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
Natriumchlorid	q.s.

Nichtionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Nichtionische Shampoos enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

5

Monoalkanolamide, Monoethanolamide, Monoisopropanolamide, Polyhydroxyderivative, Sucrosemonolaurat, Polyglycerinether, Aminoxide, Polyethoxylierte Derivative, Sorbitanderivative, Silicone, etc.

	Komponente	%
	Lauramid DEA	10.00 - 30.00
	Lauramid-Oxid	5.00 - 20.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol	0.00 - 5.00
15	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

20

Amphoteres Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

25

N-Alkyl-iminodipropionate, N-Alkyl-iminopropionate, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Amidobetaine, Imidazoliniumderivative, Sulfobetaine, Sultaine, Betaine, Silicone etc.

	Komponente	%
	PEG-80-sorbitanlaurat	10.00 - 30.00
	Lauroamphoglycinat	0.00 - 10.00
	Cocamidopropyl-Hydroxysultain	0.00 - 15.00
	PEG-150-distearat	0.00 - 5.00

	Laurylether-13-carboxylat	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
5	Natriumchlorid	q.s.

#### Kationisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

10	Bis-Quartäre Ammoniumverbindungen, Bis-(trialkylammoniumacetyl)diamine, Amidoamine, Ammoniumalkylester, Silicone etc.
----	---

	Komponente	%
	Laurylether-13-carboxylat	10.00 - 30.00
15	Isopropylmyristat	5.00 - 20.00
	Cocamidopropyl-Betaine	0.00 - 15.00
	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid MEA	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
20	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

#### Festiger

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

30	Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone etc.
----	---

	Komponente	%
	Ceteareth-20	0.10 - 10.00
	Steareth-20	0.10 - 10.00
5	Stearyl-Alkohol	0.10 - 10.00
	Stearamidopropyl-Dimethylamin	0.00 - 10.00
	Dicetyldimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclopentasiloxan	0.00 - 5.00
10	Dimethicone	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

15 “Clear Rinse -Off”-Festiger

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

	Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,
20	Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester,
	Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative,
	Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative,
	Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone
	etc.

25

	Komponente	%
	Glycerin	0.10 - 10.00
	Cetrimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
30	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Schaumfestiger für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,

5 Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan,

10 Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
15	Nonoxynol-15	0.00 - 2.00
	Nonoxynol-20	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Aereosoltreibmittel	0.00 - 20.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
20	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Pumpspray (Festiger) für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,

Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, etc.

	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 80.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
5	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Festigerspray für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser 10 Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, 15 Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
25	Aereosoltreibmittel	0.00 - 50.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Gelfestiger für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Verdickungsmittel, Cellulosederivative, Acrylsäurederivative, Fixativ-Polymeren, Konditionierungsschemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, 5 Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
10	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Zitronensäure	0.00 - 2.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

15

Styling Gel für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

20 Fixativ-Polymeren, Lacke, Acrylsäurederivative, Cellulosederivative, Vinylderivative, Konditionierungsschemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, 25 Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
30	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Zitronensäure	0.00 - 2.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

### Styling Spray für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 5 Fixativ-Polymere, Lacke, Vinylderivative, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerin-Ester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative,
- 10 Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
15	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Fixative	0.10 - 10.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Aerosoltreibmittel	0.00 - 50.00
20	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

### Pumpspray (Styling) für Haare

- 25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:
  - Vinyl derivative, Fixativ-Polymere, Lacke, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohol,
  - 30 Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,

Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte  
Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
5	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
10	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im  
Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Festigung, Glanz, Fixierung  
15 (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretention, Schutz vor  
Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser u.s.w.), Wiederformbarkeit, antistatischen  
Eigenschaften, Färbbarkeit etc.

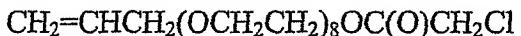
**Polysiloxanverbindungs-Beispiele:**

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

5

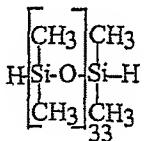
**Beispiel 1 (Erste Ausführungsform der Erfindung)**

1a) 205,3 g (0,5 mol) eines molmassenverteilten Polyethers der durchschnittlichen Struktur  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$  wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten wurde unter intensiven Röhren 63,4 g (0,55 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 67 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 40 Minuten auf 120 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 120 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. 243,6 g einer gelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung



wurde erhalten. Gaschromatographisch wurde festgestellt, daß im Reaktionsprodukt 20 weder Chloressigsäurechlorid, Chloressigsäure noch die OH-terminierten Oligoethylenglycole vorhanden sind.

1b) 58,4 g ( $6 \cdot 10^{-2}$  mol) des Chloressigsäureesters gemäß 1a) und 0,43 g einer 2,63 % Platin enthaltenden Lösung von Hexachloroplatinsäure in 2-Propanol wurden unter 25 Stickstoff auf 130 °C erhitzt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden 155,3 g ( $1,2 \cdot 10^{-1}$  mol) eines  $\alpha, \omega$ -SiH funktionalisierten Siloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

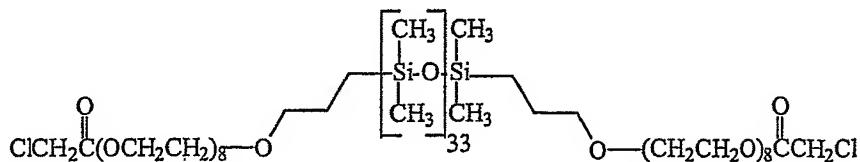


30

zugetropft. Nach weiteren 8 Stunden bei 130 °C wurde die Reaktion abgebrochen und durch SiH-Bestimmung ein Reaktionsumsatz von 97 % festgestellt. Im Verlauf der

Hydrosilylierungsreaktion wurde aus dem anfänglich trüben, zweiphasigen System eine klare Lösung 186 g eines gelben Öls der Struktur

5

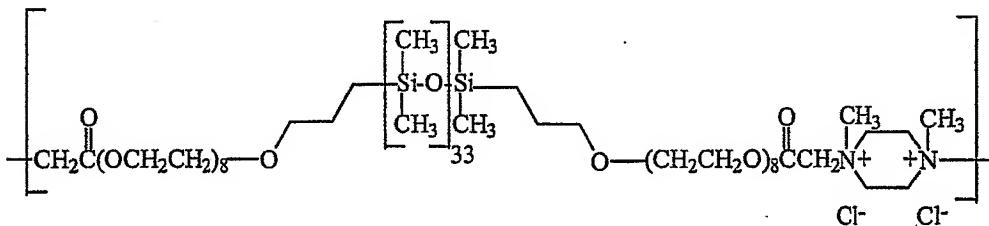


erhalten.

10

1c) 57 g ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß 1b wurden bei Raumtemperatur in 100 ml 2-Propanol gelöst. Anschließend wurden 1,86 g ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol) Dimethylpiperazin zugegeben. Der Ansatz wurde 6 Stunden unter Rückflußtemperatur erhitzt. Es wurden abschließend alle bis 90 °C bei 1,2 hPa 15 siedenden Bestandteile abdestilliert. Die Reaktion ergab 54 g eines grauen Produktes der Struktur

20



25 welches zunächst als sirupöse Masse vorlag und in Verlauf von 24 Stunden kristallisierte. Gaschromatographisch konnte unmittelbar nach Beendigung der Reaktion und vor der Entfernung der verdampfbaren Bestandteile kein Dimethylpiperazin mehr nachgewiesen werden.

<sup>13</sup>C-NMR:

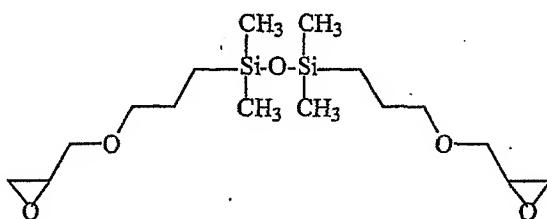
Substruktur	shift (ppm)
<u>-C(O)-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C(O)-</u>	167,3
<u>-C(O)-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C(O)-</u>	63,2/63,4
<u>-C(O)-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C(O)-</u>	60,3

-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>CH<sub>2</sub></u> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	60,3
-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> - <u>CH<sub>2</sub></u> -C(O)-	63,2/63,4
-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C(O)-</u>	167,3
<u>CH<sub>3</sub></u> -N <sup>+</sup> ≡	54,1

### Beispiel 2 (Erste Ausführungsform der Erfindung)

5 2a) Es wurden 181,3 g (0,5 mol) eines Epoxysiloxans der Formel

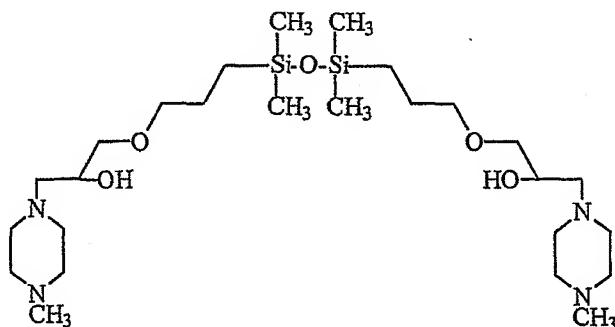
10



mit 101,2 g (1 mol) N-Methylpiperazin in 100 ml 2-Propanol gelöst und 4 Stunden bei 90 °C zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung aller bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile wurden 276 g eines hellbraunen, klaren Amins der Formel

15

20



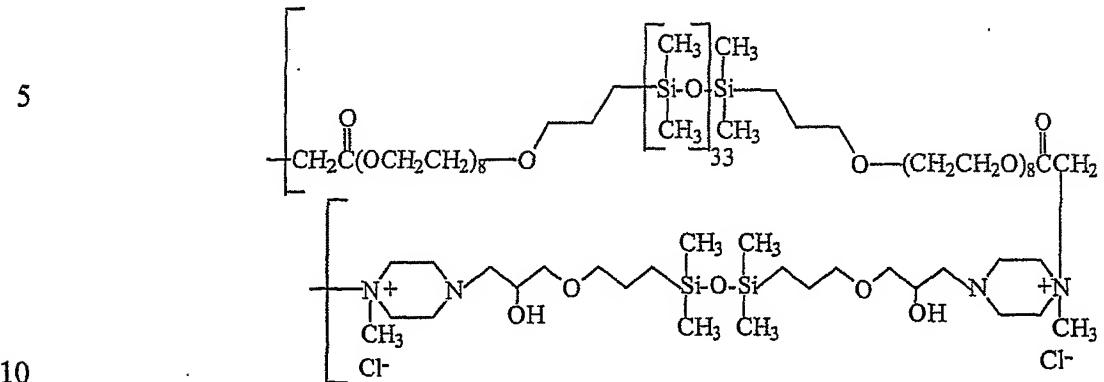
erhalten.

Gaschromatographisch wurde ein Reaktionsumsatz der beiden Komponenten von größer 99 % festgestellt.

25

2b) 57 g ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß 1b und 9,01 g ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol) des Aminosiloxans gemäß 2a wurden bei Raumtemperatur in 100 ml 2-Propanol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Es wurden hiernach alle bis 100 °C und bei 10 hPa

siedenden Bestandteile abdestilliert. Die Reaktion ergab 61,8 g eines braunen Produktes der Struktur



welches zunächst als sirupöse Masse vorlag und beim Erkalten ohne zu kristallisieren erstarrte.

15

<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	64,9
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	53,4
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	46,1
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	60,2
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	61,8
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	166,7
CH <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> ≡	50,7

Gemäß <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erfolgt die Quaternierung selektiv an den methylsubstituierten Stickstoffatomen.

20

### Beispiel 3 (Erste Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®,

bentonithaltigem Dash 2 in 1<sup>®</sup> sowie des in Beispiel 1 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	11,81	10,81	10,9
Wassermenge (ml)	590	540	550
Detergenz	0,59g Ariel Futur <sup>®</sup>	0,54g Ariel Futur <sup>®</sup>	0,55g Dash 2 in 1 <sup>®</sup>
Quat Bsp. 1	0,17 g	-	-
Note Ø	1,7	2,4	1,9

5

Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich die Verbindung gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.

10

15 Testpersonen bewerteten die Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffes hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

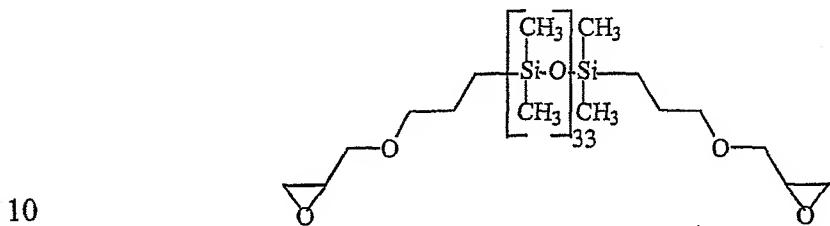
15

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,7. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,4 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,9 bewertet.

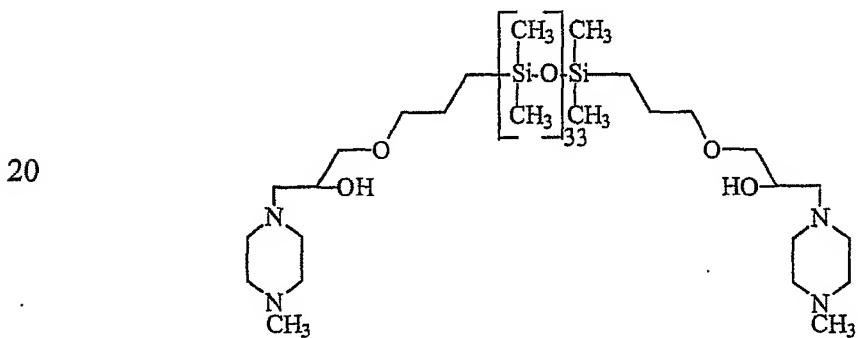
20

Beispiel 4 (Zweite Ausführungsform der Erfindung)

4a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen  
 5 Zusammensetzung



und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Reaktionsende wurde das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahlvakuum und abschließend im Ölpumpenvakuum entfernt.  
 15 Es wurden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur



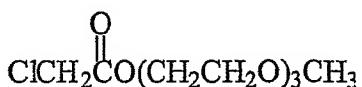
erhalten.

25  $^{13}\text{C}$ -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	66,07
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{-N}-$	60,74
$-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-}$	53,20
$-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	55,10
$\text{CH}_3\text{-N=}$	45,87

4b) 200 g (1,21 mol) Triethylenglycolmonomethylether wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurde innerhalb 30 Minuten 151 g (1,34 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 90 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach 5 Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 301 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung

10



erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99%.

15

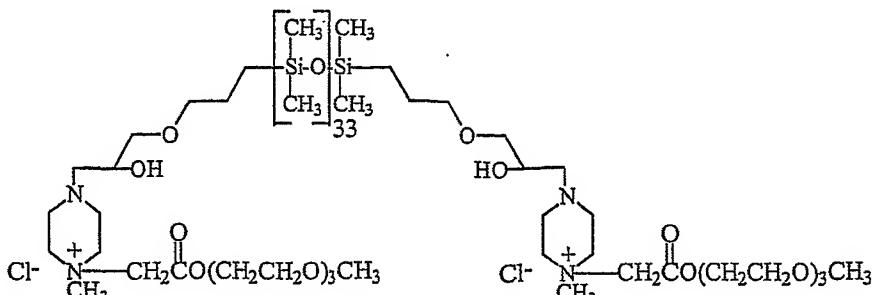
<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH</u> <sub>2</sub> -	40,8
ClCH <sub>2</sub> - <u>C</u> (O)-	167,3
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-O <u>CH</u> <sub>2</sub> -	65,2
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> -	68,7
-CH <sub>2</sub> -O <u>CH</u> <sub>3</sub>	58,8

20

4c) 19,61 g ( $6,5 \cdot 10^{-3}$  mol) des  $\alpha, \omega$ -Aminosiloxans gemäß Beispiel 4a) und 3,12 g ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 4b) wurden unter Stickstoff in 50 ml i-Propanol gelöst und 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 70 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 19,7 g eines gelblich-hellbraunen viskosen Öles der Formel

25



erhalten. Gaschromatographisch wurde ein quantitativer Umsatz des Esters festgestellt.

<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	65,9/66,1
-CH(OH)- <u>CH<sub>2</sub></u> -N-	52,6
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N- <u>CH<sub>2</sub></u> -	45,4
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> - <u>CH<sub>2</sub></u> -	60,5/60,6
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> - <u>CH<sub>2</sub></u> -	61,4
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C(O)</u> -	169,6/169,9
<u>CH<sub>3</sub></u> -N <sup>+</sup> ≡	52,9
-CH <sub>2</sub> -O <u>CH<sub>3</sub></u>	58,6

5 Gemäß <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erfolgt die Quartärnierung selektiv an den methylsubstituierten Stickstoffatomen.

#### Beispiel 5 (Zweite Ausführungsform der Erfindung)

10 Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1®, sowie des in Beispiel 4 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

15

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,06	12,92	13,35
Wassermenge (ml)	653	646	667
Detergenz	0,65g Ariel Futur®	0,64g Dash 2 in 1®	0,67g Ariel Futur®
Esterquat Bsp. 4	0,2 g	-	-
Note Ø	1,2	2,0	2,8

Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Esterquat gemäß Beispiel 4 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und 5 abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.

14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffes hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

10

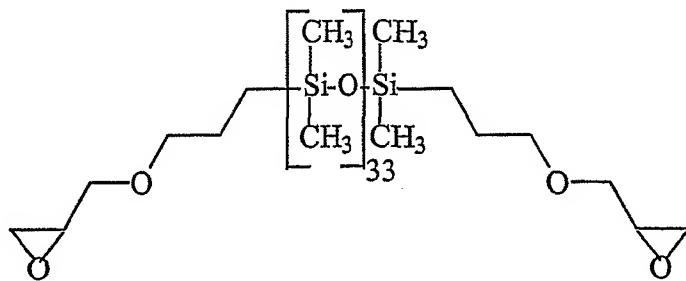
Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,2. Der bentonitbehandelte Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,0 und der Streifen 3 mit 2,8 bewertet.

15

#### Beispiel 6 (Dritte Ausführungsform der Erfindung)

6a) 281,6 g (0,1 mol) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

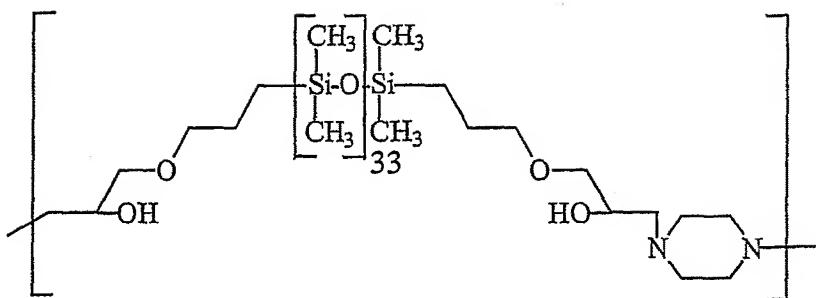
20



25

und 8,6 g (0,1 mol) Piperazin wurden in 300 ml i-Propanol gelöst und für 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahl- und anschließend im Ölumpenvakuum entfernt. Es wurden 283 g eines klaren, honigartigen Produktes der 30 Struktur

5



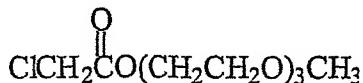
erhalten.

10  $^{13}\text{C}$ -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	66,1
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$	60,7
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$	53,4
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$	53,4

6b) In einer Glasapparatur wurden 200 g (1,21 mol) Triethylenglycolmonomethylether unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten wurden unter intensiven Röhren 151 g (1,34 mol) Chloressigsäurechlorid 15 zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 90 °C an, und intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 301 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung

20



erhalten. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99%.

25

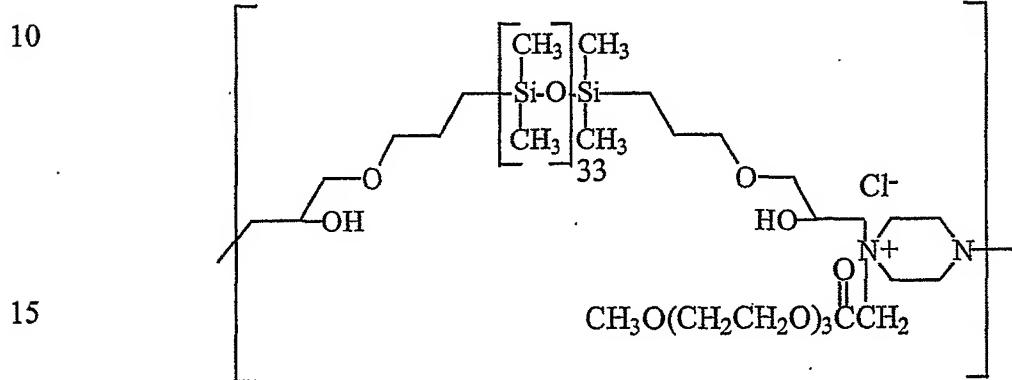
$^{13}\text{C}$ -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{ClCH}_2-$	40,8
$\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167,3

ClCH <sub>2</sub> -C(O)-O <u>CH<sub>2</sub></u> -	65,2
ClCH <sub>2</sub> -C(O)-OCH <sub>2</sub> <u>CH<sub>2</sub></u> -	68,7
-CH <sub>2</sub> -O <u>CH<sub>3</sub></u>	58,8

6c) 8,71 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  mol tertiäre Aminogruppen) des polymeren Aminosiloxans gemäß Beispiel 6a) und 0,72 g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 6b)

5 wurden unter Stickstoff in 20 ml i-Propanol gelöst und 11 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden im Wasserstrahlpumpenvakuum und anschließend im Ölpumpenvakuum alle bis 70 °C und bei 2 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es werden 9 g einer gelben, hochgradig viskosen Masse der Formel



gewonnen.

20  $^{13}\text{C}$ -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
- <u>CH(OH)</u> -	65,7
-CH(OH)- <u>CH<sub>2</sub></u> -N-	51,7
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N- <u>CH<sub>2</sub></u> -	43,3
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> - <u>CH<sub>2</sub></u> -	64,1
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> - <u>CH<sub>2</sub></u> -	60,7
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>CH(OH)</u> -	68,8
-N <sup>+</sup> - <u>CH<sub>2</sub></u> -C(O)-	61,7
-N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C(O)</u> -	167,6

**Beispiel 7 (Dritte Ausführungsform der Erfindung)**

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter 5 ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® sowie des in Beispiel 6 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten polyquaternären Polysiloxanester unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,36	13,61	13,44
Wassermenge (ml)	668	681	670
Detergenz	0,66 g Ariel Futur®	0,68 g Ariel Futur®	0,65g Dash 2 in 1®
Quat Bsp. 6	0,2 g	-	-
Note Ø	1,4	2,7	1,9

10

Das Wasser wurde auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das ethylenoxidmodifizierte polyquaternäre Polysiloxanester gemäß Beispiel 6 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen 15 jeweils fünfmal mit 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffes hin, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten 20 empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

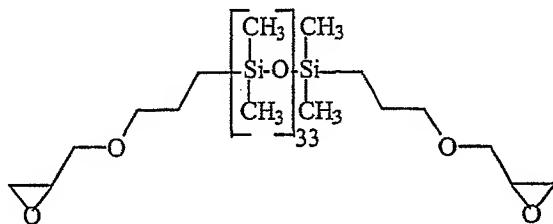
Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,4. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,7 und der mit Bentonit behandelte Streifen 3 mit 1,9 bewertet.

25

Beispiel 8 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

8a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

5

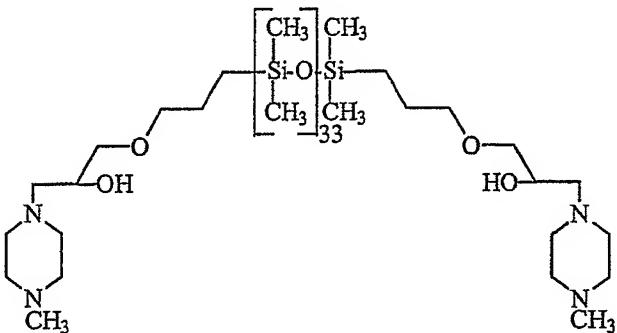


10

und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahl- und abschließend Ölumpenvakuum entfernt. Es werden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur

15

20



erhalten.

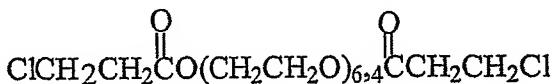
25

<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
<u>-CH(OH)-</u>	66,07
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-</u>	60,74
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-</u>	53,20
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-</u>	55,10
<u>CH<sub>3</sub>-N=</u>	45,87

8b) 150 g (1 mol OH-Gruppen) eines Polyethylenglycols mit einem Molekulargewicht von 300 g/mol (6,4 Ethylenoxid-Einheiten) wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurden innerhalb 30 Minuten 152,4 g (1,2 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens 5 stieg die Temperatur auf 70 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 120 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 120 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 244 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung

10



erhalten.

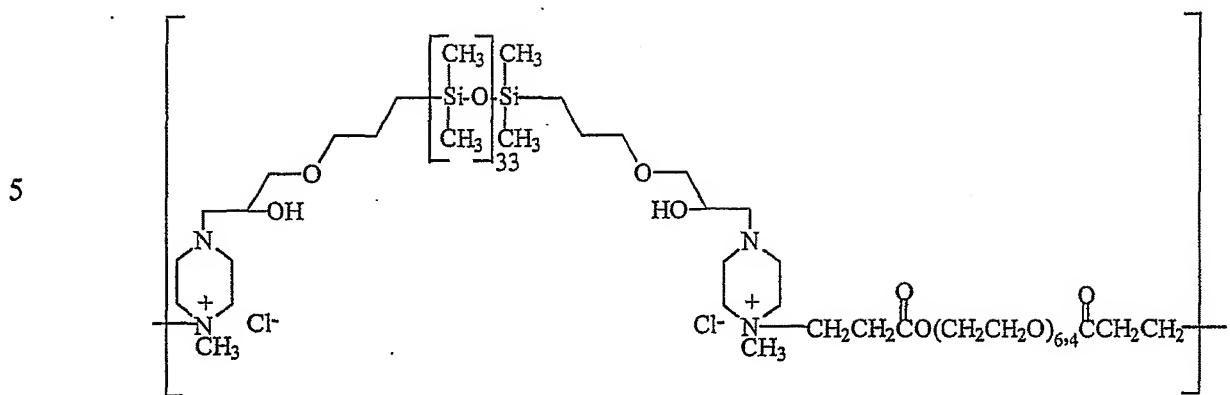
15 Gaschromatographisch konnte festgestellt werden, daß im Reaktionsprodukt die OH-terminierten Oligoethylenglycole nicht mehr vorhanden sind.

<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH</u> <sub>2</sub> -	39,19
ClCH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -	37,49
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	170,17
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-O <u>CH</u> <sub>2</sub> -	64,01
ClCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> -	68,97

20 8c) 19,61 g (6,5\*10<sup>-3</sup> mol) des  $\alpha,\omega$ -Aminosiloxans gemäß Beispiel 8a) und 3,12 g (6,5\*10<sup>-3</sup> mol) des  $\alpha,\omega$ -3-Chlorpropionsäureesters gemäß Beispiel 8b) wurden unter Stickstoff in 50 ml i-Propanol gelöst und 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 70 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 21,6 g eines gelblichen Wachses der Formel

25



10 erhalten.

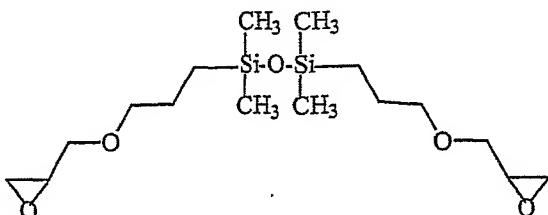
<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	68,9
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-	52,8
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -	43,6
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	63,3
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -	60,2
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	25,5
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(O)-	165,7
CH <sub>3</sub> -N <sup>+</sup> -	50,6

15 Gemäß <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erfolgt die Quartärmierung selektiv an den methylsubstituierten Stickstoffatomen.

#### Beispiel 9 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

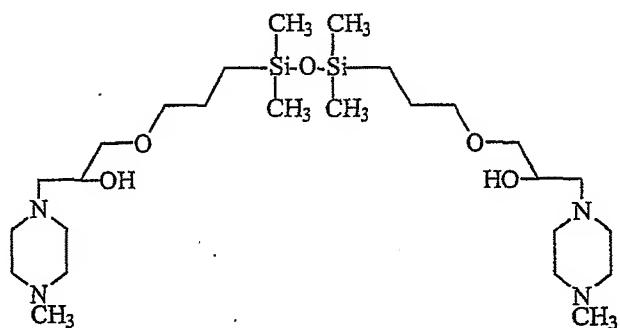
9a) In Analogie zu Beispiel 8a) wurden 181,3 g (0,5 mol) eines Epoxysiloxans der 20 Formel



mit 101,2 g (1 mol) N-Methylpiperazin in 100 ml i-Propanol zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung aller bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile wurden 276 g eines mittelbraunen, klaren Amins der Formel

5

10



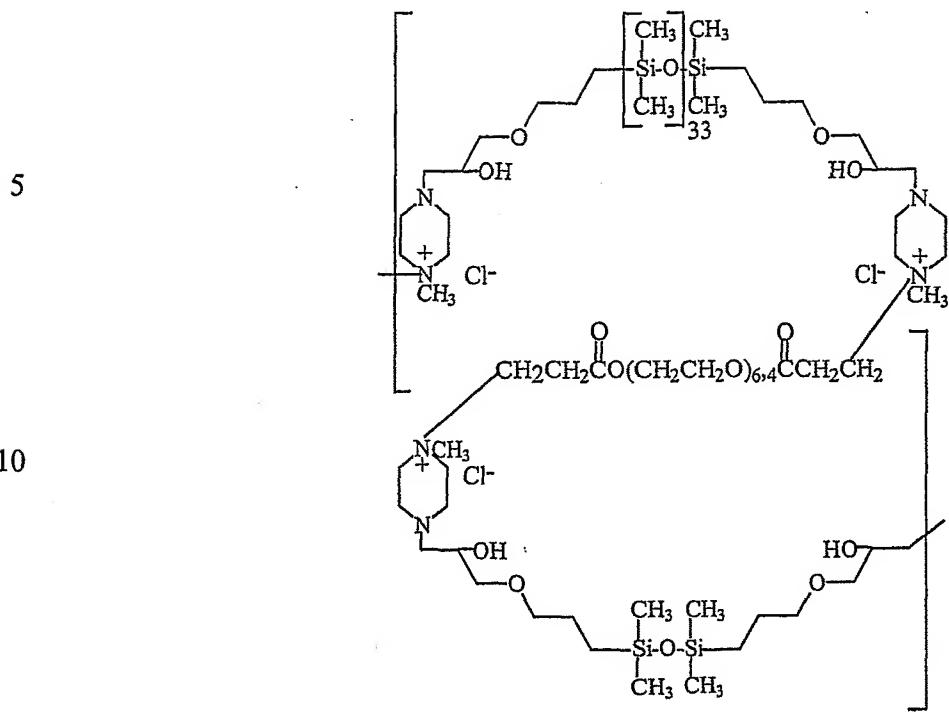
erhalten.

Gaschromatographisch wurde ein Reaktionsumsatz der beiden Komponenten von 15 größer 99% festgestellt.

9b) 6,2 g ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  mol) des Aminosiloxans gemäß Beispiel 9a), 33,21 g ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  mol) des  $\alpha, \omega$ -Aminosiloxans gemäß Beispiel 8a) und 10,59 g ( $2,2 \cdot 10^{-2}$  mol) des 3-Chlorpropionsäureesters gemäß Beispiel 8b) wurden in 50 ml i-Propanol aufgenommen und unter Stickstoff 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 40° C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 48,7 g einer braunen, wachsartigen Verbindung der mittleren Zusammensetzung

25

30



erhalten, in welcher die beiden unterschiedlichen Siloxanblöcke im Verhältnis 1: 1 vorliegen

<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
<u>-CH(OH)-</u>	69,1
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-</u>	52,7/52,9
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-</u>	43,8
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-</u>	63,6
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-</u>	60,5
<u>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(O)-</u>	25,5
<u>CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>≡</u>	166,0
	50,6

20

Signale für CH<sub>3</sub>-Gruppen in tertiären Aminostrukturen (siehe NMR-Datensatz zu Beispiel 8a) werden nicht mehr gefunden.

25

Beispiel 10 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in 5 Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® und des in Beispiel 8 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,43	12,94	13,17
Wassermenge (ml)	671	647	658
Detergenz	0,67 g Ariel Futur®	0,64 g Dash 2 in 1®	0,65 g Ariel Futur®
Esterquat Bsp. 8	0,2 g		
Note Ø	1,6	1,9	2,5

10 Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich die Verbindung gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.

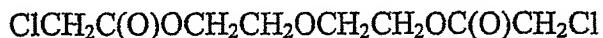
15 17 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffes hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

20 Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,6. Der bentonitbehandelte Baumwollstreifen 2 wurde mit 1,9 und Streifen 3 durchschnittlich mit 2,5 bewertet.

Beispiel 11 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung)

11a) 238g (2,24 mol) Diethylenglycol werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiver Rührung werden innerhalb einer Stunde 558g (4,93 mol) 5 Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens steigt die Temperatur auf 82°C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzt ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird der Ansatz für 30 Minuten auf 130°C erhitzt. Abschließend werden alle bis 130°C/20hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es werden 566g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung

10



erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99,2 %.

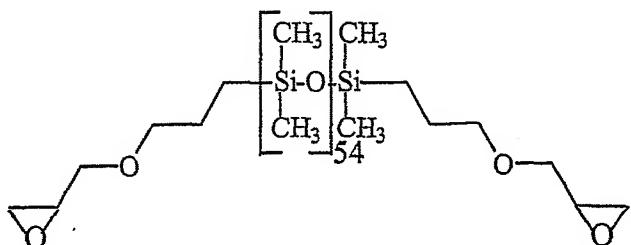
15

<sup>13</sup>C-NMR:

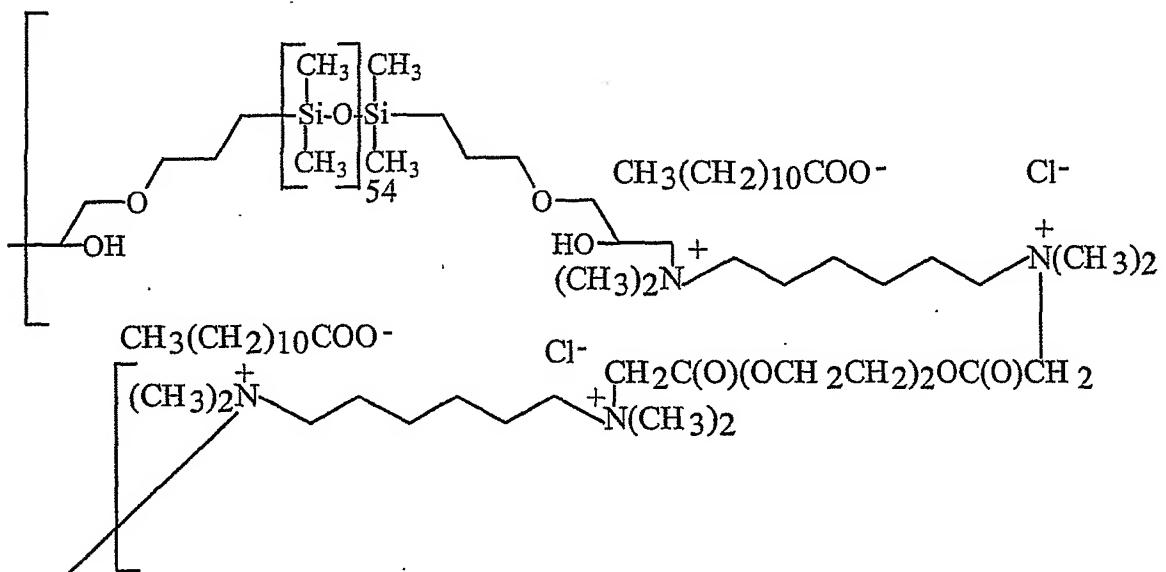
Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH</u> <sub>2</sub> -	40,7
ClCH <sub>2</sub> - <u>C(O)</u> -	167,1
ClCH <sub>2</sub> -C(O)- <u>OCH</u> <sub>2</sub> -	65,2
ClCH <sub>2</sub> -C(O)-OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> -	68,6

11b) In einem 1 Liter Dreihalskolben werden 18g Wasser und 8,62g (0,1 mol tertiäre Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin bei Raumtemperatur 20 vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten werden 36,0g (0,09 mol) Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50°C werden innerhalb von 30 Minuten 194,7g (0,09 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung

25



und 1,3g (0,01 mol Alkylhalogenidgruppen) des Esterderivates gemäß 11a) in 22,5ml 2-Propanol zugetropft. Die gelbe, trübe Mischung wird für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100°C/2mmHg in Vakuum flüchtigen Bestandteile werden 210g eines gelben, trüben Materials gewonnen,  
5 welches das folgende Strukturelement umfaßt:



<sup>13</sup>C-NMR:

Substruktur	Shift (ppm)
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	65,3
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	64,6
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	53,1/53,3
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	64,8
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	23,4
-O-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	174,2
-O-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	62,0
-O-C(O)-CH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	53,7

10

Beispiel 12 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung) und Vergleichsbeispiel

Zum Nachweis der Eignung als waschbeständiger, hydrophiler Weichmacher wurde weißer Baumwolljersey der nachfolgend beschriebenen Behandlung mit einer auf dem

quartären Ammoniumsalz gemäß Beispiel 11 beruhenden Formulierung unterworfen. Zum Vergleich wurde ein kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher benutzt. Es wurden zunächst folgende klare Stammformulierungen hergestellt:

Erfindungsgemäß Bsp.11	kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher Magnasoft® HSSD (OSi Specialities)
17,7g Quat Beispiel 11	20,0g Siloxanweichmacher
0,4g Essigsäure	0,2g Essigsäure
0,3g Na-Aacetat	79,8g dest. Wasser
10,5g Renex 36® (Henkel)	
1,8g Renex 30® (Henkel)	
67,3g dest. Wasser	

5

20g dieser Stammformulierungen wurden in 980g destilliertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgt mit diesen effektiv 0,35% bzw. 0,4% Siloxanwirkstoff enthaltenden Formulierungen eine Ausrüstung von 60 cm x 90 cm großen und 87g schweren Baumwolljerseystückchen im Foulardverfahren. Hierzu wird das 10 Baumwollmaterial 5 Sekunden vollständig in die jeweilige Formulierung eingetaucht und nach Zwangsapplikation bei 120°C für 3 Minuten getrocknet.

Nachfolgend werden die Lappen geteilt und jeweils eine Hälfte fünf maschinellen Waschzyklen in Gegenwart eines Feinwaschmittels (1,7g Waschmittel/ Liter 15 Waschflotte) unterzogen. Jeder Waschzyklus dauert 25 Minuten, die Waschtemperatur beträgt 40°C.

An den ungewaschenen und gewaschenen Textilstücken wurde die Hydrophilie (Einziehzeit eines Wassertropfens in Sekunden) bestimmt und zusätzlich von 5 20 Testpersonen der Griff bewertet.

	Hydrophilie (s)	Griff
Erfindungsgemäß Bsp. 11 ausgerüstet; Ungewaschen	1	Glatt, flach, weich
Erfindungsgemäß Bsp. 11 ausgerüstet; 5 x gewaschen	<1	Glatt, flach, mittelweich
kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher Ungewaschen	1	Glatt, flach
kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher 5 x gewaschen	1	Hart

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfundungsgemäß ausgerüstete Textilmaterial auch nach 5 Waschzyklen noch über die gewünschte Eigenschaftskombination aus Hydrophilie, ausgedrückt durch eine sehr kurze Tropfeneinziehzeit, und dem 5 siliconischen Griff verfügt.

Beispiel 13 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während 10 des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® sowie des in Beispiel 11 beschriebenen Siliconquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	12,82	13,06	13,30
Wassermenge (ml)	639	654	671
Detergenz	0,63g Ariel Futur®	0,66g Ariel Futur®	0,67g Dash 2 in 1®
Quat Bsp. 11	0,2 g	-	-
Note Ø	1,4	2,8	1,8

Das Wasser wird auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Siliconquat gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend werden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend werden die Streifen in 5x600ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

16 Testpersonen haben die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffes hin bewertet, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

10

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,4. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,8 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,8 bewertet.

15

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zeigen eine ausgezeichnete Waschbeständigkeit und Substantivität.

20

Zwar wird beispielsweise in der EP-A-282720 die Verwendung von polyquartären Polysiloxanen in kosmetischen Formulierungen, speziell zur Behandlung von Haaren beschrieben, und als Vorteile werden generell eine verbesserte Kämmbarkeit, ein guter Glanz, eine hohe antistatische Effektivität und eine verbesserte Auswaschbeständigkeit genannt.

25

Die letztgenannte Eigenschaft ist jedoch nicht mit Waschbeständigkeit gleichzusetzen. Während sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden bezieht, haben waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen. Diesen Tensidsystemen sind in modernen Waschmitteln stark alkalische Komplexbildner, oxidativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme hinzugefügt. Die Einwirkung erfolgt häufig über Stunden bei erhöhten Temperaturen. Aus diesen Gründen heraus ist eine Übertragung von Erfahrungen aus dem Kosmetikbereich auf das Gebiet der waschbeständigen Textilweichmacher nicht möglich. Die im Stand der Technik zitierte DE-OS 3236466 zeigt auf, daß zur

Erzielung einer waschbeständigen Textilausrüstung auf vernetzungsfähige Systeme zu orientieren gewesen wäre.

Analog dazu war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäß Verbindungen als  
5 Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Wäsche von Fasern und Textilien wirksam sein könnten. Auch in diesen Fällen erfolgt über lange Zeiträume bei erhöhten Temperaturen die Einwirkung der aggressiven Detergenzienformulierung. Erschwerend kommt hinzu, daß die vorgelagerte Modifizierung der Faseroberfläche  
10 mit weichmachenden Substanzen entfällt.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Polysiloxan-Verbindung enthaltend:

5 a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- und/oder -A'-E-A-

worin

10

A = -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O-,  
 -OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>-, -OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder  
 -OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

15

A' = -CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)-,  
 -C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>-, -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- und/oder  
 -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

20

-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>q</sub>-[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>r</sub>- und/oder  
 -[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>r</sub>-[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>q</sub>-

mit

q = 1 bis 200,

25

r = 0 bis 200,

30

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige -CH<sub>2</sub>-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel

-A-E-R<sup>2</sup>

worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

5  $R^2 =$  H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)-unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

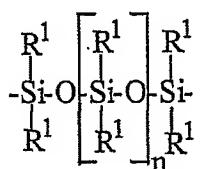
10 b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

-K-S-K-

15 mit

S =

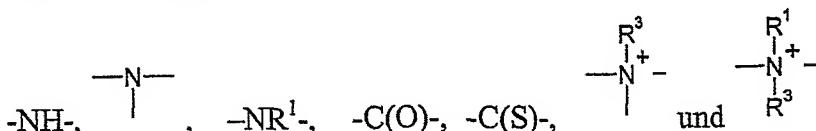


20

worin  $R^1$  = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Fluoralkyl oder Aryl,  
n = 0 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der  
Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder  
verschieden sein können,

25

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,



30

unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin  $R^1$  wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest  $R^3$  darstellt,

$R^3$  einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  unterbrochen und mit  $-OH$  substituiert sein kann, oder  $-A-E-R^2$  darstellt, worin A, E und  $R^2$  wie oben definiert ist,

5

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

10

d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen.

15

## 2. Polysiloxanverbindungen nach Anspruch 1, worin

20

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,  -NH-, -NR<sup>1</sup>-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R<sup>1</sup> wie oben definiert ist, und wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können.

25

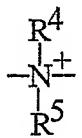
3. Polysiloxanverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b) ein Rest der allgemeinen Formel:

30

$$-\text{N}^1-\text{F}-\text{N}^1-$$

worin

N<sup>1</sup> eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



5

ist, worin

10

R<sup>4</sup> ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

15

R<sup>5</sup> ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>4</sup> oder einem vierwertigen Rest F darstellt, und die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> innerhalb der Gruppe -N<sup>1</sup>-F-N<sup>1</sup>- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

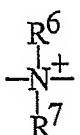
20

25

F = ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -N- , -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

ein Rest der allgemeinen Formel:

30



worin R<sup>6</sup> = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder

verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K darstellen kann,

5           R<sup>7</sup>       ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R<sup>2</sup>, worin -A-E-R<sup>2</sup> die oben genannte Bedeutung aufweist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>6</sup> oder zu einem 10           dreiwertigen Rest K darstellt,

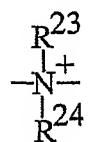
und die Reste R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden voneinander sein können,

oder ein Rest der Formel

15           -N<sup>5</sup>-F<sup>1</sup>-N<sup>5</sup>-

ist, worin

20           N<sup>5</sup>       eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

25           R<sup>23</sup>       Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

30           R<sup>24</sup>       Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>23</sup> darstellt, und die Reste

$R^{23}$  und  $R^{24}$  innerhalb der Gruppe  $-N^5-F^1-N^5-$  sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

5  $F^1$  = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $\begin{array}{c} N \\ | \\ - \end{array}$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(S)-$  oder durch eine Gruppe  $-E-$  unterbrochen sein kann,

10 und worin eine Mehrzahl der Gruppen  $N^5$  und  $F^1$  jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

4. Polysiloxane nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 3 der allgemeinen Formel (I),

15 
$$-[B-N^1-F-N^1]_m- \quad (I)$$

worin

$m = 2$  bis  $500$ ,

20  $B = -A-E-K-S-K-E-A-$  und zusätzlich gegebenenfalls  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A-$  ist,

worin  $S$ ,  $K$ ,  $-A-E-$ ,  $-E-A-$ ,  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A-$  und  $-N^1-F-N^1-$  wie oben definiert sind, und

25 der Anteil der Gruppe  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A-$  in der Gruppe  $B$  so gewählt sein kann, dass die Masse von  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A-$  0 bis 90 % der Masse des Polysiloxananteils  $S$  im Polymer beträgt.

30 5. Polysiloxan-Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (II),

$$R^2-E-A-N^2-K-S-K-N^2-A-E-R^2 \quad (II)$$

worin

S, K, -A-E-, -E-A- und R<sup>2</sup> die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und

5 N<sup>2</sup> ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



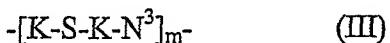
10

ist, worin

15 R<sup>8</sup> = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-  
-C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, |

20 R<sup>9</sup> = ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH- -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R<sup>8</sup> oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> innerhalb der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (II) gleich oder verschieden voneinander sein können.

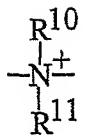
25 6. Polysiloxan-Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (III),



in der

30 S, K und m wie oben definiert sind,

N<sup>3</sup> ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



5 ist, worin

10  $\text{R}^{10}$  ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_{1-\text{C}_{30}}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

15  $\text{R}^{11} = -\text{A-E-R}^2$ , worin  $-\text{A-E-R}^2$  die oben genannte Bedeutung aufweist.

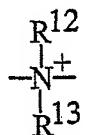
20 7. Polysiloxan-Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (IV),

$-\text{[N}^4\text{-K-S-K-N}^4\text{-A-E-A}']_m-$  bzw.  $-\text{[N}^4\text{-K-S-K-N}^4\text{-A'-E-A}]_m-$  (IV)

25 worin

m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, und

25  $\text{N}^4$  ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



30 ist, worin

$\text{R}^{12} =$  ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $\text{C}_{1-\text{C}_{20}}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

$R^{13}$  die Bedeutungen von  $R^{12}$  aufweisen kann, oder eine Einfachbindung zu K oder  $R^{12}$  darstellt,

5 und die Reste  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden voneinander sein können.

8. Polysiloxanverbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (V)

10  $-[N^5-F^1-N^5-Y-]_m$  (V)

worin

Y eine Gruppe der Formel

15  $-K-S-K-$

und

20  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A$  - ist,

worin m, K, S,  $-A-E-A'$  - und  $-A'-E-A$  - wie oben definiert sind, die Gruppen K, S,  $-A-E-A'$  - und  $-A'-E-A$  - innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe  $-K-S-K$  - und der Gruppe  $-A-E-A'$  - bzw.  $-A'-E-A$  - in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von 100 : 1 bis 1 : 100 ist,

30  $N^5$  eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

5                     $R^{23}$  Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

10                   $R^{24}$  Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest  $R^{23}$  darstellt, und die Reste  $R^{23}$  und  $R^{24}$  innerhalb der Gruppe  $-N^5-F^1-N^5-$  sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

15                   $F^1$  = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,  $\overset{N}{\underset{|}{\text{---}}}$ , -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist,

20                  und worin eine Mehrzahl von  $N^5$  und  $F^1$  jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

9.                  Verwendung der Polysiloxanverbindungen nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8 in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen, zum Beispiel nach maschinellen Wäschern, zur (Erst-)Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

10. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eine der Polysiloxanverbindungen nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8, zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647 C08G77/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 50338 A (OREAL ; RICHARD HERVE (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1-37 page 9, line 11 - line 34 ---	1,9,10
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11 May 1984 (1984-05-11) claims 1-11 page 2, paragraph 1 -page 2, paragraph 1 ---	1
P, A	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31 August 2000 (2000-08-31) claims 1,3 page 5, paragraph 2 -page 8, paragraph 1 ---	1 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 December 2001

13/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 01 41720 A (OREAL ; MAUBRU MIREILLE (FR); BEAUQUEY BERNARD (FR)) 14 June 2001 (2001-06-14) claims 1-28 -----	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 (1988-09-21) claims 1-9 -----	1
A	DE 198 17 776 A (WACKER CHEMIE GMBH) 28 October 1999 (1999-10-28) claims 1-7 -----	1

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9950338	A 07-10-1999	FR AU EP WO JP US	2777010 A1 2938699 A 0994910 A1 9950338 A1 2000513409 T 6240929 B1	08-10-1999 18-10-1999 26-04-2000 07-10-1999 10-10-2000 05-06-2001
FR 2535730	A 11-05-1984	LU BE CA CH DE FR GB IT JP JP JP JP JP JP US US	84463 A1 898202 A1 1217296 A1 658664 A5 3340708 A1 2535730 A1 2131821 A ,B 1171037 B 2002795 C 5117128 A 7037367 B 1796318 C 5004975 B 59100137 A 4533714 A 4587321 A	13-06-1984 09-05-1984 27-01-1987 28-11-1986 10-05-1984 11-05-1984 27-06-1984 10-06-1987 20-12-1995 14-05-1993 26-04-1995 28-10-1993 21-01-1993 09-06-1984 06-08-1985 06-05-1986
WO 0050491	A 31-08-2000	US AU WO	6197876 B1 2882200 A 0050491 A1	06-03-2001 14-09-2000 31-08-2000
WO 0141720	A 14-06-2001	FR AU EP WO	2802086 A1 1711101 A 1152736 A1 0141720 A1	15-06-2001 18-06-2001 14-11-2001 14-06-2001
EP 0282720	A 21-09-1988	DE DE EP ES US	3705121 A1 3884427 D1 0282720 A2 2059409 T3 4833225 A	01-09-1988 04-11-1993 21-09-1988 16-11-1994 23-05-1989
DE 19817776	A 28-10-1999	DE	19817776 A1	28-10-1999

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647 C08G77/54

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G A61K D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 50338 A (OREAL ; RICHARD HERVE (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Ansprüche 1-37 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 34 ---	1, 9, 10
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11. Mai 1984 (1984-05-11) Ansprüche 1-11 Seite 2, Absatz 1 -Seite 2, Absatz 1 ---	1
P, A	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche 1, 3 Seite 5, Absatz 2 -Seite 8, Absatz 1 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Dezember 2001

13/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 01/08699

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 01 41720 A (OREAL ; MAUBRU MIREILLE (FR); BEAUQUEY BERNARD (FR)) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Ansprüche 1-28 ----	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) Ansprüche 1-9 ----	1
A	DE 198 17 776 A (WACKER CHEMIE GMBH) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Ansprüche 1-7 ----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9950338	A	07-10-1999	FR AU EP WO JP US	2777010 A1 2938699 A 0994910 A1 9950338 A1 2000513409 T 6240929 B1		08-10-1999 18-10-1999 26-04-2000 07-10-1999 10-10-2000 05-06-2001
FR 2535730	A	11-05-1984	LU BE CA CH DE FR GB IT JP JP JP JP JP JP US US	84463 A1 898202 A1 1217296 A1 658664 A5 3340708 A1 2535730 A1 2131821 A , B 1171037 B 2002795 C 5117128 A 7037367 B 1796318 C 5004975 B 59100137 A 4533714 A 4587321 A		13-06-1984 09-05-1984 27-01-1987 28-11-1986 10-05-1984 11-05-1984 27-06-1984 10-06-1987 20-12-1995 14-05-1993 26-04-1995 28-10-1993 21-01-1993 09-06-1984 06-08-1985 06-05-1986
WO 0050491	A	31-08-2000	US AU WO	6197876 B1 2882200 A 0050491 A1		06-03-2001 14-09-2000 31-08-2000
WO 0141720	A	14-06-2001	FR AU EP WO	2802086 A1 1711101 A 1152736 A1 0141720 A1		15-06-2001 18-06-2001 14-11-2001 14-06-2001
EP 0282720	A	21-09-1988	DE DE EP ES US	3705121 A1 3884427 D1 0282720 A2 2059409 T3 4833225 A		01-09-1988 04-11-1993 21-09-1988 16-11-1994 23-05-1989
DE 19817776	A	28-10-1999	DE	19817776 A1		28-10-1999